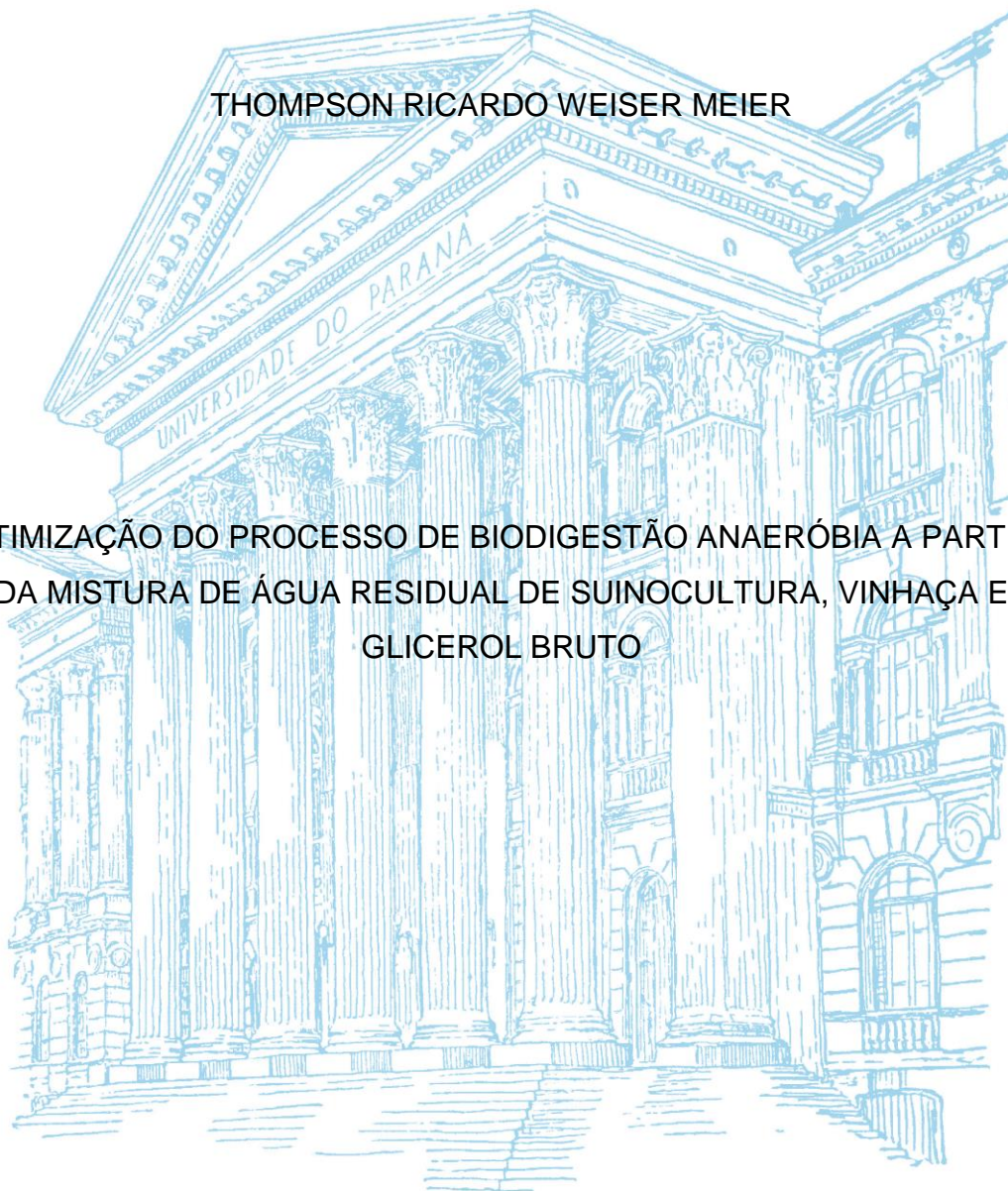


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

THOMPSON RICARDO WEISER MEIER

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA A PARTIR
DA MISTURA DE ÁGUA RESIDUAL DE SUINOCULTURA, VINHAÇA E
GLICEROL BRUTO



PALOTINA

2016

THOMPSON RICARDO WEISER MEIER

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA A PARTIR
DA MISTURA DE ÁGUA RESIDUAL DE SUINOCULTURA, VINHAÇA E
GLICEROL BRUTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Bioenergia da Universidade
Federal do Paraná – UFPR, como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken.

Coorientador: Prof. Dr. Jonathan Dieter.

PALOTINA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M511 Meier, Thompson Ricardo Weiser
Otimização do processo de Biodigestão Anaeróbia a partir da
mistura de água residual de suinocultura vinhaça e glicerol bruto.-
Palotina, 2016.
68f.: il.; tab., graf.

Orientador: Joel Gustavo Teleken.
Coorientador: Jonathan Dieter
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná,
Setor Palotina, Curso de Pós-Graduação em Bioenergia, 2016.

1. Codigestão 2. Cinética. 3. Perfil de produção. I. Teleken, Joel
Gustavo. II. Dieter, Jonathan. III. Universidade Federal do Paraná.

CDU 620.91

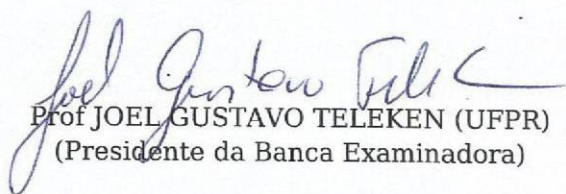


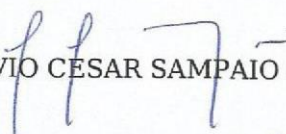
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor PALOTINA
Programa de Pós Graduação em BIOENERGIA - UEL - UEM - UEPG -
UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR
Código CAPES: 40002012041P8

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA - UEL - UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **THOMPSON RICARDO WEISER MEIER**, intitulada: **"OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA A PARTIR DA MISTURA DE ÁGUA RESIDUAL DE SUINOCULTURA, VINHAÇA E GLICEROL BRUTO"**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação.

Palotina, 11 de Março de 2016.


Prof JOEL GUSTAVO TELEKEN (UFPR)
(Presidente da Banca Examinadora)


Prof SILVIO CÉSAR SAMPAIO (UNIOESTE)


Prof SIMONE DAMASCENO GOMES (UNIOESTE)

Dedico este trabalho a minha família, esposa e amigos, por fazerem parte dos meus sonhos e compartilharem das minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida e pela condição de buscar meus sonhos e objetivos;

À minha esposa Adriane Cristina Mattjie, pelos conselhos, auxílio, carinho e compreensão durante toda minha jornada acadêmica;

À minha mãe, Elisabeth Weiser, pelos cuidados, carinho e educação ao longo de toda minha vida, tornando-me um ser humano, cidadão e profissional correto e honrado;

Aos meus irmãos Matheus e Fabiana, pelos quais tenho profunda admiração e amor;

Ao meu orientador Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken, pelas orientações, valiosos ensinamentos, confiança e amizade.

Aos Doutorandos e amigos Jhony Teleken e Paulo Cremonez pelo suporte em algumas etapas de desenvolvimento da pesquisa.

A todos os bons amigos que me acompanharam por toda minha vida, e aos novos conquistados nessa nova etapa, agradeço todo companheirismo e apoio;

À Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, pelo apoio e recurso concedido para elaboração de várias etapas da pesquisa;

A todas as outras pessoas que de alguma forma contribuíram e participaram dessa conquista tão importante.

RESUMO

Nos últimos anos a produção de biocombustíveis líquidos e gasosos, dentre os quais o biogás, tem se intensificando principalmente pelo aumento da demanda energética, além da crescente preocupação com as questões ambientais. O presente estudo teve como objetivo a produção de biogás utilizando como substrato misturas de glicerol bruto, vinhaça e água residual de suinocultura, visando avaliar o efeito destes substratos tanto na eficiência de tratamento dos mesmos, como no volume e composição do biogás produzido, com o intuito de determinar a mistura ótima destes substratos e o estudo da cinética de produção de biogás utilizando reatores de bancada com operação em batelada. Os resultados mais desejáveis tanto para a produção de metano quanto para a remoção da carga orgânica nos efluentes foi obtida utilizando concentrações de vinhaça e glicerol de 5 %. A mistura ótima foi determinada em função do volume dos substratos, e correspondeu a 4,28 % de glicerol, 3,22 % de vinhaça, e 92,5 % de ARS, estimando uma produção de 2494 mL de metano por batelada, quando utilizado os substratos nestas proporções. Esta mistura foi utilizada em biodigestores de escala piloto com alimentação semi-contínua para a avaliação do perfil de produção de biogás. Os resultados corroboraram com os obtidos em escala laboratorial. A utilização da mistura resultou em incrementos significativos na produção de biogás e metano, superando os 300 % para este último gás. Desta forma, baseado no poder calorífico do metano, os biodigestores quando alimentados com a mistura ótima tiveram uma produção de energia três vezes maior do que quando alimentados somente com ARS. Além disso, baseado na remoção da carga orgânica e redução dos teores de sólidos totais e voláteis, foi constatado um aumento na eficiência do tratamento dos efluentes. Com relação aos modelos matemáticos utilizados, todos representaram bem os dados experimentais, o que possibilitou o estudo da cinética de produção de biogás, onde os experimentos 7, 8, 9 e 10, com misturas contendo 93,33 % de ARS, 3,33 % de glicerol bruto, e 3,33 % de vinhaça foram os que apresentaram os melhores resultados em relação ao tempo da fase lag, volume máximo de biogás produzido e velocidade específica máxima.

Palavras-chave: codigestão, cinética, perfil de produção.

ABSTRACT

In recent years the production of liquid and gaseous biofuels, among which the biogas has been increasing mainly due to increased energy demand, and the growing concern about environmental issues. This study aimed to biogas production using as substrate mixtures of crude glycerol, stillage and wastewater swine, to evaluate the effect of these substrates in both treatment efficiency thereof, as the volume and composition of the biogas produced with the order to determine the optimal mix of these substrates and the study of biogas production kinetics using benchtop reactors operating in batch. The most desirable results in terms of methane production and for the removal of organic matter in the effluent vinasse was obtained using concentrations of 5% and glycerol. The optimum mixture was determined by the volume of substrates, and amounted to 4.28% glycerol, 3.22% of vinasse, and 92.5% of ARS, estimating a production of 2494 mL of methane per batch, when used the substrates in these proportions. This mixture was used as digesters semi-continuously feeding pilot scale to evaluate the production profile biogás. The results corroborate those obtained on the laboratory scale. The use of the mixture resulted in significant increases in the production of biogas and methane, exceeding 300% for the latter gas. Thus, based on the calorific power of methane, fed to the digesters where the optimal mixture had a power output three times larger than that when fed only with ARS. Furthermore, based on the removal of organic matter and reduction of volatile total solids content and was found an increase in the wastewater treatment efficiency. Regarding the mathematical models used, all represented well the experimental data, allowing the study of biogas production kinetics, where the experiments 7, 8, 9 and 10, with mixtures containing 93.33% of ARS 3.33 % of crude glycerol, and 3.33% of vinasse showed the best results in relation to the phase lag time, maximum volume of produced biogas and maximum specific speed.

Keywords: co-digestion, kinetic, production profile.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas do processo de biodigestão anaeróbia.....	18
Figura 2. Esquema construtivo dos biodigestores e gasômetros.....	28
Figura 3. Esquema construtivo dos biodigestores e gasômetros.....	32
Figura 4 - Superfície de resposta para o volume de biogás e composição de metano produzido.....	36
Figura 5 - Superfície de resposta para as concentrações de gás sulfídrico e amônia no biogás produzido.....	38
Figura 6 - Superfície de resposta para a Eficiência na remoção de DQO, ST e SV.....	41
Figura 7 - Superfície de resposta para a RDQO e o pH dos efluentes.....	42
Figura 8 - Gráfico de desejabilidade do processo de biodigestão anaeróbia...	44
Figura 9 - Superfície de resposta e gráfico de Pareto para o rendimento de produção de metano.....	46
Figura 10 - Parâmetros estatísticos, RMSE (A) e R^2 (B), dos ajustes dos modelos de Gompertz, Logístico e von Bertalanffy aos dados experimentais de produção de biogás.....	48
Figura 11 - Cinéticas de produção de biogás e ajustes do melhor modelo para cada conjunto de dados. Para a composição de 3,33% de glicerol mais 3,33% de vinhaça apenas o ajuste de uma das cinéticas experimentais estão ilustradas.....	49
Figura 12 - Ajuste dos modelos de von Bertalanffy e Logístico a cinética de produção de biogás do tratamento 7 e os resíduos de cada um dos modelos.....	50
Figura 13 - Superfície de resposta para os parâmetros cinéticos avaliados.....	52

Figura 14 - Perfil de produção de biogás e metano.....	54
Figura 15. Produção acumulada de Metano.....	56
Figura 16. Taxa de Remoção de DQO.....	57
Figura 17. Perfil de Rendimento na produção de metano em função da DQO consumida.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico químicas da ARS.....	21
Tabela 2 - Características físico químicas da vinhaça.....	22
Tabela 3 - Características físico químicas do glicerol.....	23
Tabela 4 - Métodos empregados na determinação dos parâmetros.....	26
Tabela 5 - Ficha técnica e limite de detecção do kit de análise do biogás.....	27
Tabela 6 - Composição das misturas.....	30
Tabela 7 - Caracterização dos substratos.....	34
Tabela 8 - Resultados estimados utilizando a proporção ideal de mistura.....	45
Tabela 9 - Concentração de DQO nos substratos e nos efluentes, e rendimento na produção de metano.....	46
Tabela 10 - Comparação aos pares entre os modelos: número de casos onde o modelo especificado na linha foi superior ao modelo especificado na coluna (total de casos = 7).....	51
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos do modelo com o melhor ajuste aos dados experimentais.....	51
Tabela 12 - Comparação do processo de biodigestão anaeróbia utilizando como substrato ARS e a mistura otimizada.....	58

LISTA DE SIGLAS

C - carbono

CH₄ - metano

CO₂ – dióxido de carbono

°C – graus Celsius

K - Kelvin

Kcal - Quilocaloria

L - Litro

m – metro

mg - miligrama

mL - mililitro

mmHg – milímetro de mercúrio

nm - nanômetro

N - nitrogênio

P - pressão

pH – potencial hidrogeniônico

ppm – parte por milhão

T – temperatura

V - volume

% - porcentagem

LISTA DE ABREVIATURAS

ARS – água residual de suinocultura

ASBR – reator anaeróbio de carga descontínua

ANOVA – Análise de Variância

CV – coeficiente de variação

CNTP – condições normais de temperatura e pressão

DQO – demanda química de oxigênio

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

GB – glicerol bruto

LAPROBIO – Laboratório de Produção de Biocombustíveis

PVC – polivinilcarbonila

RDQO – remoção da demanda química de oxigênio

RST – remoção de sólidos totais

RSV – remoção de sólidos voláteis

ST – sólidos totais

SV – sólidos voláteis

VN - vinhaça

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVO GERAL.....	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. CENÁRIO ENERGÉTICO.....	16
3.2. BIODIGESTÃO ANAERÓBIA	17
3.3. BIOGÁS.....	19
3.4. ÁGUA RESIDUAL DE SUINOCULTURA.....	20
3.5. VINHAÇA	21
3.6. GLICEROL	23
3.7. CODIGESTÃO ANAERÓBIA	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. SUBSTRATO PARA BIODIGESTÃO E INÓCULO	25
4.2. PARÂMETROS DE ENTRADA.....	25
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS.....	26
4.4. OTIMIZAÇÃO DA MISTURA DE SUBSTRATOS.....	27
4.4.1. BIODIGESTORES E GASÔMETROS	27
4.4.2. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA	29
4.5. CINÉTICA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS	30
4.6. PERFIL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS	31
4.6.1. BIODIGESTORES E GASÔMETROS	32
4.6.2. ALIMENTAÇÃO DOS BIODIGESTORES	32
4.6.3. CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS	34
5.2. OTIMIZAÇÃO DA MISTURA DE SUBSTRATOS.....	35
5.2.1. PRODUÇÃO E COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS	35
5.2.2. EFICIÊNCIA NO TRATAMENTO DOS RESÍDUOS.....	40

5.2.3.	DETERMINAÇÃO DA MISTURA ÓTIMA DE SUBSTRATOS	43
5.2.4.	CINÉTICA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS	47
5.3.	PERFIL DE PRODUÇÃO.....	53
6.	CONCLUSÕES.....	61
7.	REFERÊNCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

A alta dependência das fontes fósseis de energia, sobretudo do petróleo e seus derivados, tem despertado um grande interesse de pesquisadores do mundo todo no desenvolvimento de tecnologias que visam cada vez mais a utilização de fontes renováveis de energia, dentre as quais tem se destacado a biomassa.

Outro fator que tem alavancado os estudos a cerca destas fontes de energia é o crescente aumento da população mundial, da industrialização e das atividades agrícolas. Uma vez que além de proporcionar um aumento da demanda energética, tem contribuído também para a geração excessiva de resíduos orgânicos e inorgânicos (Gupta e Suhas, 2009).

A região Oeste do Paraná se destaca das demais pela elevada geração de efluentes agroindustriais orgânicos e de resíduos do confinamento de bovinos, suínos e aves (Coimbra-Araújo et al., 2014). Nesta perspectiva, a biodigestão anaeróbia de resíduos agroindustriais vem sendo utilizada para tentar minimizar o passivo ambiental provindo destas atividades.

O produto de maior interesse neste processo é o biogás, que é composto por uma mistura de gases cujo tipo e porcentagem variam de acordo com as características do substrato e das condições de funcionamento do processo de digestão, sendo o metano responsável pelo elevado poder calorífico do biogás (Oliver, 2008).

Visando o incremento na produção de metano no processo de biodigestão, diversos autores têm testado diferentes materiais orgânicos, e os melhores resultados tem sido alcançado quando é realizada a codigestão de dois ou mais substratos que apresentem características complementares, proporcionando teor de sólidos e carga orgânica adequada, além da presença de micronutrientes.

Desta forma, optou-se por realizar a codigestão anaeróbia de água residual de suinocultura (ARS), glicerol bruto e vinhaça de cana de açúcar, que se caracterizam como resíduos agroindustriais gerados em grande volume na região Oeste do Paraná. Foi realizada também o estudo da cinética e otimização da mistura de substratos para utilização em biodigestores de escala piloto.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar o processo de biodigestão anaeróbia empregando como substrato misturas contendo água residual de suinocultura (ARS), glicerol bruto (GB) e vinhaça (VN).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo principal do trabalho, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Determinação da mistura ótima de substratos em reatores batelada;
- Estudo da cinética de produção de biogás em reatores batelada;
- Produção, quantificação e avaliação do processo de biodigestão anaeróbia em reatores de escala piloto com alimentação semi-contínua da mistura otimizada de ARS, glicerol bruto e vinhaça de cana de açúcar.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CENÁRIO ENERGÉTICO

A utilização da energia tem um papel fundamental na sociedade moderna, afetando de forma direta os aspectos do desenvolvimento social, econômico e ambiental (Amigun et al., 2008).

Apesar da elevada dependência dos combustíveis fósseis, há muito tempo a matriz energética brasileira tem se destacado devido a sua forte participação com fontes renováveis (hidráulica, eólica, etanol, biomassa).

Isto porque desde a década de 50, as fundamentações das decisões da política energética nacional têm se voltado principalmente pela redução da dependência externa, valorizando os recursos naturais presentes no país (Piquet e Miranda, 2009).

Neste sentido, a biomassa tem ganhado destaque pela sua possibilidade de conversão em uma variedade de formas de energia como calor, eletricidade, hidrogênio, metanol, etanol e biogás (Chynoweth et al., 2001).

Biomassa é o termo utilizado para toda matéria orgânica derivada de plantas e animais, sendo que os recursos da biomassa incluem a madeira, resíduos agrícolas, resíduos sólidos urbanos, resíduos animais, plantas aquáticas, dentre outros. (Kersten et al., 2005).

O biogás obtido a partir da biomassa é um biocombustível importante no controle e coleta de resíduos orgânicos e produção de biofertilizantes para uso na agricultura, isto aliado ao fato de sua produção ser de baixa sofisticação, não sendo necessário o emprego de alta tecnologia, tem feito com que sua participação na matriz energética brasileira aumentasse nos últimos anos (Chynoweth et al., 2001; Taleghani e Kia, 2005).

Assim, levando em conta seu elevado potencial energético e reduzidas emissões de gás de efeito estufa quando comparado com combustíveis fósseis, o uso de resíduos agrícolas para produção de biogás em áreas rurais, pode contribuir significativamente para o desenvolvimento sustentável nestas regiões, além de garantir aos agricultores uma nova oportunidade de renda (Cavinato et al., 2010).

3.2. BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

A biodigestão anaeróbia é um sistema de tratamento de resíduos líquidos onde a partir da degradação da matéria orgânica são gerados como produto final gás metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), um efluente líquido de baixa carga orgânica, e o lodo que pode ser utilizado como biofertilizante. É um processo natural que ocorre sem a presença de oxigênio molecular, onde certas espécies de microorganismos, como bactérias acidogênicas e metanogênicas, atuam em conjunto para promover uma fermentação auto regulada e estável da matéria orgânica (Demirer e Chen, 2005).

Gabiatti et al. (2009) resumem a biodigestão anaeróbia como o consumo de matéria orgânica por diferentes microrganismos heterotróficos, até a última etapa de metanogênese, onde o biogás é liberado.

Conforme Foresti et al. (1999), as etapas envolvidas no processo de biodigestão que resultam na produção de metano são: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Na Figura 1 estão apresentadas as etapas metabólicas do processo de biodigestão. Na etapa de hidrólise o material particulado é transformado em compostos de menor peso molecular facilitando absorção pelas células. Na acidogênese, estes compostos reduzidos são absorvidos pelas células das bactérias fermentativas, e excretados como forma de ácidos graxos voláteis, alcoóis e ácido láctico, além de outras substâncias orgânicas simples. Na etapa de acetogênese, esses produtos oriundos da acidogênese formam os substratos para produção do metano, sendo eles o acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Finalmente ocorre o processo de metanogênese, onde o metano é produzido por bactérias acetotróficas, com a redução do ácido acético, ou pelas bactérias hidrogenotróficas com a utilização do CO_2 .

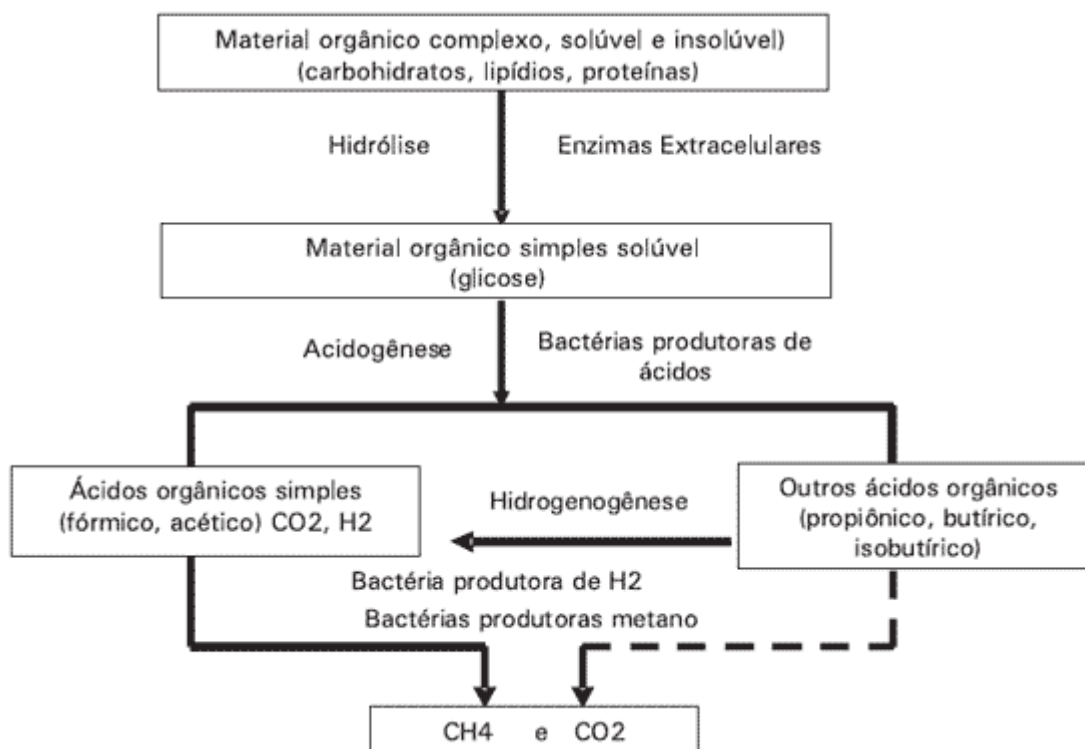


Figura 1. Etapas do processo de biodigestão anaeróbia.
Fonte: Adaptado de Mao et al. (2015).

Aquino e Cherinicharo (2005), afirmam que o processo anaeróbio engloba diversos processos metabólicos complexos, que se desenvolvem em etapas de forma sequencial e dependem da ação de três principais grupos de microrganismos: as bactérias acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas.

As bactérias acidogênicas são as responsáveis pela fermentação dos açúcares, aminoácidos e gorduras resultantes da hidrólise da matéria orgânica mais complexa, produzindo ácidos orgânicos, alcoóis, cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio. Os microrganismos que atuam nesta etapa são os que mais se beneficiam energeticamente. Devido a este aproveitamento, as bactérias acidogênicas possuem as maiores velocidades de degradação do substrato e também as maiores taxas de crescimento microbiano, então caso o substrato seja de difícil degradação, como ocorre em substratos celulósicos, esta etapa se tornará a limitante da fermentação.

Um dos fatores mais importantes que afetam o processo de biodigestão de resíduos orgânicos é a temperatura (Cheunbarn e Pagilla, 2000). Segundo Salomon e Lora (2009), as faixas de temperatura associadas ao crescimento microbiano e eficiência do processo podem ser classificadas como: psicrófilas (< 20 °C); mesófilas (20 – 40 °C); termófilas (> 45 °C).

De maneira geral, em temperaturas medianas, a velocidade das reações biológicas é maior, resultando numa operação mais eficiente e um menor Tempo de Retenção Hidráulica (TRH). Desta forma, a temperatura ideal no processo de

biodigestão visando produção de biogás se encontra entre 20 °C e 40 °C (Bond e Templeton, 2011).

Outro fator que interfere significativamente no processo de biodigestão é a razão entre a alcalinidade total e a acidez volátil do substrato, que pode ser medida indiretamente através do pH. Segundo Foresti (1998), o pH ótimo para a biodigestão anaeróbia é de 6,8 a 7,5, no entanto, o processo continua de forma eficiente num limite de pH entre 6 e 8, embora em taxa menos elevada. Moura (2012), afirma que em meios ácidos, a atividade enzimática das bactérias é anulada, porém num meio alcalino, a fermentação produz anidrido sulfuroso e hidrogênio, por isso, valores de pH próximos a neutralidade são indicados para este tipo de digestão.

Conforme Silva (2001), para alcançar a produção máxima de biogás pelo volume do biodigestor e unidade de tempo, a concentração de sólidos totais máxima deve ser menor que 8 %, faixa na qual também é facilitado o movimento do material no interior do biodigestor.

Já Li et al. (2011) afirmam que para alcançar a produção máxima de biogás pelo volume do biodigestor e unidade de tempo, a concentração de sólidos totais (ST) máxima deve ser menor que 15 %, o que facilita a movimentação do material no interior do biodigestor. Já segundo Yang et al. (2015), a concentração ótima de ST é de 5 %, e em casos com concentrações maiores que 10 %, pode ocorrer a redução da eficiência do biodigestor e a criação de crosta, uma camada de sólidos floculados que dificulta a saída do biogás produzido da massa orgânica.

Além disso, o teor de sólidos totais também está diretamente relacionado com o Tempo de Retenção Hidráulica, tempo necessário para que o material passe pelo digestor (Gomes e Cappi, 2011).

3.3. BIOGÁS

Durante muito tempo o biogás foi considerado apenas um subproduto da decomposição de resíduos orgânicos em anaerobiose (ausência de oxigênio), no entanto com a ocorrência de períodos de crise energética e com a preocupação ambiental dos últimos anos, passou a ser o foco de inúmeras pesquisas e consequentemente investimentos em sua cadeia produtiva (Salomon e Lora, 2009).

Desta forma, o biogás passou a ser considerado um biocombustível de grande apelo ambiental, por ser produzido a partir da biomassa renovável e concentrar gases

de efeito estufa que seriam lançados à atmosfera, sendo constituídos principalmente de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (Balat e Balat, 2009).

A composição do biogás gerado no processo de degradação anaeróbia varia conforme as características do resíduo e das condições de operação do biodigestor. Segundo Souza (2010), a composição média do biogás varia de 60 % a 80 % de metano (v/v), 20 % a 40 % de dióxido de carbono (v/v), além de outros gases em menores proporções, como sulfetos, nitrogênio, monóxido de carbono e hidrogênio.

Assim, o poder calorífico do biogás também varia conforme sua composição, sendo aproximadamente de 22.500 a 25.000 kJ m^{-3} , assumindo que o metano possua 35.800 kJ m^{-3} . Por ser o composto que confere poder calorífico ao biogás, o metano é o composto de maior interesse e sua concentração está diretamente relacionada ao substrato utilizado no processo de biodigestão e com a eficiência do processo (Čepanko e Baltrėnas, 2011; Okudoh et al., 2014).

Além da comercialização do biogás, pode-se gerar renda a partir da comercialização de créditos de carbono pela não emissão de dióxido de carbono e venda do biofertilizante (lodo).

Segundo Coimbra-Araújo et al. (2014), pelo fato de os efluentes agroindustriais orgânicos e os resíduos do confinamento de suínos possuírem alto potencial para a produção deste biocombustível, a região Oeste do Estado do Paraná se destaca por ser detentora de enorme potencial para a produção de biogás.

3.4. ÁGUA RESIDUAL DE SUINOCULTURA

Segundo Gomes et al. (2009), o plantel brasileiro de suínos está distribuído por todo o território nacional, apresentando maior concentração na região Sul (42,63 %), seguido das regiões Nordeste (22,16 %) e Sudeste (18,01 %), sendo que o efetivo nacional de suínos somou mais de 38 milhões de cabeças em 2009.

Desta forma, há uma grande geração de resíduos provenientes desta atividade, tendo em vista que um suíno adulto, em termos de poluição de matéria orgânica, equivale em média, a 3,5 pessoas adultas (Diesel et al., 2002). A Tabela 1 traz a composição química média da ARS. É possível visualizar que tal resíduo além de alta carga orgânica, apresenta elevadas concentrações de fósforo e nitrogênio, e conforme Kunz et al. (2005), ela contém ainda sedimentos, patógenos e alguns metais pesados.

Tabela 1. Características físico químicas da ARS.

Parâmetro	Faixa
DQO (g L ⁻¹)	49,9
Sólidos Totais (%)	3,60
Sólidos Voláteis (%)	2,50
Nitrogênio (mg L ⁻¹)	2982,0
Potássio (mg L ⁻¹)	1593,0
Fósforo (mg L ⁻¹)	1073,0

Fonte: Angonese et al. (2006).

Segundo Diesel et al. (2002), os dejetos suínos contém urina, fezes e água desperdiçada nos bebedouros fazendo com que estes dejetos apresentem grandes variações em seus componentes, dependendo do sistema de manejo a ser adotado.

Apesar de a ARS ser amplamente utilizada como fertilizante em muitos países por seus teores elevados de carga orgânica e conteúdo em nitrogênio e fósforo, a criação intensiva destes animais somadas as características físico-químicas dos resíduos gerados, tem caracterizado a ARS como um potencial poluidor do solo e causador de eutrofização em corpos hídricos (Deng et al., 2006), criando a necessidade de tratamento deste resíduo.

Neste sentido, diversos processos vem sendo utilizadas no tratamento de águas residuais dos suínos, dentre os quais os processos de biodigestão anaeróbia tem se apresentado como alternativa bastante promissora, através do emprego de reator anaeróbio em batelada (ASBR) ou reator anaeróbio de fluxo ascendente manta de lodo (UASB) (Dong e Reddy, 2010; Lim e Fox, 2011).

3.5. VINHAÇA

O sistema agroindustrial de produção da cana de açúcar é um dos mais antigos e importantes do Brasil, que juntamente com a Índia é o maior produtor desta cultivar, e isoladamente o maior produtor de açúcar e álcool do mundo (Laime et al., 2011).

Entretanto, a produção de etanol resulta também na produção simultânea de vinhaça durante o processo de destilação, em volumes que podem variar de 10 a 20 vezes o volume de etanol produzido (Krzywonos et al., 2009).

Segundo Prado et al. (2013) a vinhaça é um resíduo líquido com elevados teores de matéria orgânica, potássio, cálcio, nitrogênio e outros nutrientes, e por este

motivo a sua aplicação na fertirrigação e adubação da cultura da cana de açúcar pode ser uma alternativa economicamente viável. A Tabela 2 contém as concentrações de alguns dos nutrientes presentes na vinhaça, bem como outras características físico químicas.

Tabela 2. Características físico químicas da vinhaça.

Parâmetro	Faixa
pH (mg L ⁻¹)	3,9 – 5,1
DQO (g L ⁻¹)	17 - 60
Sólidos Totais (%)	6,5 – 7,2
Sólidos Voláteis (%)	5,0 – 5,7
Sódio (mg L ⁻¹)	90,7 – 1671,0
Potássio (mg L ⁻¹)	4,7 – 46,9
Magnésio (mg L ⁻¹)	1,2 – 6,1
Cálcio (mg L ⁻¹)	0,8 – 10,1

Fonte: Ortegón et al. (2016), Tian et al. (2013).

Contudo, apesar dos nutrientes presentes na vinhaça serem de grande interesse na agricultura, sua disposição *in natura* no solo como adubo da cana de açúcar traz alguns efeitos negativos, como o atraso na maturação, redução no teor de sacarose, aumento do teor de cinzas e elevação dos níveis de potássio e amido do caldo (Laime et al, 2011).

Assim, diversos estudos têm buscado alternativas para disposição final deste resíduo, como a combustão da vinhaça, produção de levedura, obtenção de ração animal e a biodigestão anaeróbia (Laime et al., 2009).

A biodigestão anaeróbia da vinhaça tem sido avaliada por diversos pesquisadores nos últimos anos, pois esta técnica tem promovido uma redução significativa da carga orgânica (Laime et al., 2009; Fuess e Garcia, 2015; Kaparaju et al., 2010.). Contudo, a utilização desta técnica para o tratamento da vinhaça ainda precisa ser melhorada, segundo Laime et al. (2011), uma das principais dificuldades encontradas tem sido o pH ácido da vinhaça, em torno de 4,0, que pode dificultar a ação dos microrganismos.

3.6. GLICEROL

O biodiesel é um biocombustível que visa complementar a matriz energética brasileira através da obrigatoriedade da mistura com o diesel petroquímico (Oaki e Batalha, 2011; Candeia et al., 2009).

No processo de produção de biodiesel reagem-se óleos ou gorduras provenientes tanto de fontes vegetais quanto animais com um álcool de cadeia curta (usualmente metanol ou etanol), tendo como produtos da reação ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (Carmo et al., 2014).

Embora a glicerina refinada apresente diversas aplicações industriais, como na produção de cosméticos e medicamentos, o glicerol bruto obtido durante processo de produção de biodiesel apresenta diversas impurezas como água, resíduos graxos e resíduos de catalisador (e o metanol), tornando seu refino muitas vezes inviável (Santibanez et al., 2011).

Na busca por tecnologias que utilizem o glicerol residual sem a necessidade de refino, diversos trabalhos tem sido realizados utilizando este produto como aditivo em processos de biodigestão anaeróbia, relatando incrementos significativos na produção de biogás e metano (Serrano et al., 2014; Athanasoulia et al., 2014; Martín et al., 2013; Astals et al., 2013; Rivero et al., 2014, Nartker et al., 2014).

O glicerol é uma molécula de alto poder energético, com grande disponibilidade de carbono e hidrogênio que apresenta vantagens por ser altamente digerível e facilmente armazenável durante longos períodos de tempo.

Como pode ser visualizado na Tabela 3, que contém as características físico químicas do glicerol, a faixa de pH do glicerol indica elevada alcalinidade, sendo adequado a processos anaeróbios, sem mencionar seu alto teor de carbono que garante melhor relação Carbono:Nitrogênio (C:N) na mistura, evitando a inibição da digestão devido ao excesso de N e elevando a produção de biogás de 50 a 200 % (Serrano et al., 2014; Rivero et al., 2014; Da Silva et al., 2009).

Tabela 3. Características físico químicas do glicerol.

Parâmetro	Concentração
pH (mg.L ⁻¹)	6,5 – 8,8
DQO (g.L ⁻¹)	90 - 176
Sólidos Totais (%)	60 – 78
Sólidos Voláteis (%)	ST.0,95

Fonte: Panpong et al. (2013), Mota et al. (2009).

3.7. CODIGESTÃO ANAERÓBIA

A codigestão anaeróbia utiliza simultaneamente dois ou mais resíduos no processo de digestão e tem como principal objetivo incrementar a produção de biogás (Belle et al., 2015; Yao et al., 2014 e Linke et al., 2013).

Em processos que empregam a codigestão, é interessante que os substratos tenham características físico-químicas diferentes e que se complementem para resultar em maiores produções de biogás e eficiência na remoção da carga orgânica dos substratos.

Segundo Xie et al. (2011) e Sosnowski (2003) a co-digestão anaeróbia pode aumentar o rendimento de biogás, melhorar a capacidade de tamponamento do sistema, diminuir a inibição por potenciais tóxicos e proporcionar relação C/N adequada para o processo.

Jingura e Matengaifa (2009) afirmam que a co-digestão proporciona benefícios múltiplos tais como a facilitação de um desempenho estável e digestão confiável, além gerar um produto digerido de boa qualidade, e um aumento na produção de biogás.

Entretanto, a proporção e composição dos substratos a serem usados na co-digestão anaeróbia é um fator primordial para um melhor aproveitamento e estabilidade do processo (Yao et al., 2014).

Neste sentido, o glicerol bruto, por conter elevado teor de carbono, tende a melhorar o processo de produção de biogás e metano em substratos contendo grandes quantidades de nitrogênio, como os resíduos suínos (Castrillón et al., 2013).

Pesquisas realizadas com vinhaça indicam que é possível a produção de até $1000 L_{CH_4} d^{-1} m^{-3}_{vinhaça}$. Entretanto, por se tratar de um resíduo de difícil degradação, a vinhaça tem sido codigerida com outros substratos que apresentem maior facilidade de serem metabolizados pelos microorganismos (Lovato et al., 2015).

Desta forma, diversos estudos tem utilizado a codigestão de glicerol com outros substratos que contenham menor carga orgânica e maiores concentrações de nitrogênio, como as águas residuárias de suinocultura (Serrano et al. (2014), Athanasoulia et al. (2014), Martin et al. (2013), Astals et al. (2013), Rivero et al. (2014), Nartker et al. (2014)). No entanto, nenhum relato da codigestão de misturas de glicerol bruto, água residuária de suinocultura e vinhaça foi encontrado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. SUBSTRATO PARA BIODIGESTÃO E INÓCULO

Para a realização dos experimentos foram utilizados como substratos: água residual de suinocultura (ARS), glicerol bruto e vinhaça. O glicerol empregado é proveniente da produção de biodiesel com óleo residual da cocção de alimentos por catálise homogênea básica com hidróxido de sódio e metanol. Já a vinhaça empregada é o resíduo da produção de bioetanol obtido da fermentação do caldo de cana-de-açúcar. Ambos os resíduos foram obtidos no Laboratório de Produção de Biocombustíveis (LAPROBIO) da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina. O resíduo de suinocultura e o inóculo utilizados nos reatores foram obtidos em uma propriedade rural localizado no município de Palotina-PR, Brasil. A ARS foi coletada em uma unidade de matrizeiro de suínos com capacidade para 900 animais e o inóculo foi coletado de um biodigestor modelo canadense operado com resíduos líquidos de suinocultura.

4.2. PARÂMETROS DE ENTRADA

A ARS, o glicerol e a vinhaça, foram submetidos as análises de potencial hidrogeniônico (pH), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST) e sólidos totais voláteis (SV). Todas as análises realizadas no material de entrada do reator também foram efetuadas nos seus efluentes, tornando possível a comparação e a avaliação da eficiência do processo de biodigestão anaeróbia das misturas. A metodologia empregada nas análises estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Métodos empregados na determinação dos parâmetros.

Análise	Método
pH	Potenciométrico (4500-H* / APHA, 1995)
DQO	Colorimétrico (5220-D / APHA, 1995)
ST	Gravimétrico (2540-B / APHA, 1995)
SV	Gravimétrico (2540-E / APHA, 1995)

Optou-se por realizar as análises de DQO, ST e SV pois estes parâmetros indicam a quantidade de carbono disponível há ser metabolizado pelos microrganismos. Já o pH possui relação indireta com a razão entre a acidez volátil e alcalinidade total, que é um indício da capacidade de tamponamento do meio durante o processo de biodigestão.

Para verificar se os resíduos se diferenciavam entre si, foi aplicado o teste de Tukey, a um nível de 5 % de probabilidade entre os resultados de cada uma das análises realizadas.

Os efluentes produzidos em cada um dos tratamentos também foram caracterizados quanto ao teor de ST, SV e DQO, com a finalidade de se obter a eficiência na remoção da carga orgânica dos substratos. Foi também aferido o valor de pH dos efluentes a fim de verificar se houve acidificação dos reatores.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS

O biogás produzido foi caracterizado quanto ao teor de metano, dióxido de carbono, amônia e ácido sulfídrico. Para as análises, foi empregado o kit de análise de biogás da empresa AlfaKit®, com metodologia utilizada pela rede oficial de laboratórios de solos da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) e que apresenta precisão de 2,5 %. A ficha técnica do kit de análise utilizado está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Ficha técnica e limite de detecção do kit de análise do biogás.

Parâmetro	Método	Informação
Metano	ORSAT	0 – 100 % Resolução de 2,5 %
Dióxido de Carbono	ORSAT	0 - 100 % Resolução de 2,5 %
Amônia	Azul de Indofenol	Concentração leitura em ppmV de gás (mg m^{-3}); Resolução: 0,01 para absorbância; Espectro de emissão de 619 - 630 nm, pico em 633 nm.
Ácido Sulfídrico	Azul de Metileno	Concentração leitura direta em de gás (mg m^{-3}); Resolução: 0,01 para absorbância; Espectro de emissão de 619 - 630 nm, pico em 633 nm.

Fonte: Alfakit.ind.br (2013).

4.4. OTIMIZAÇÃO DA MISTURA DE SUBSTRATOS

4.4.1. BIODIGESTORES E GASÔMETROS

O sistema de biodigestores e gasômetros foi construído conforme proposto por Cremonez (2015), e está ilustrado na Figura 2.

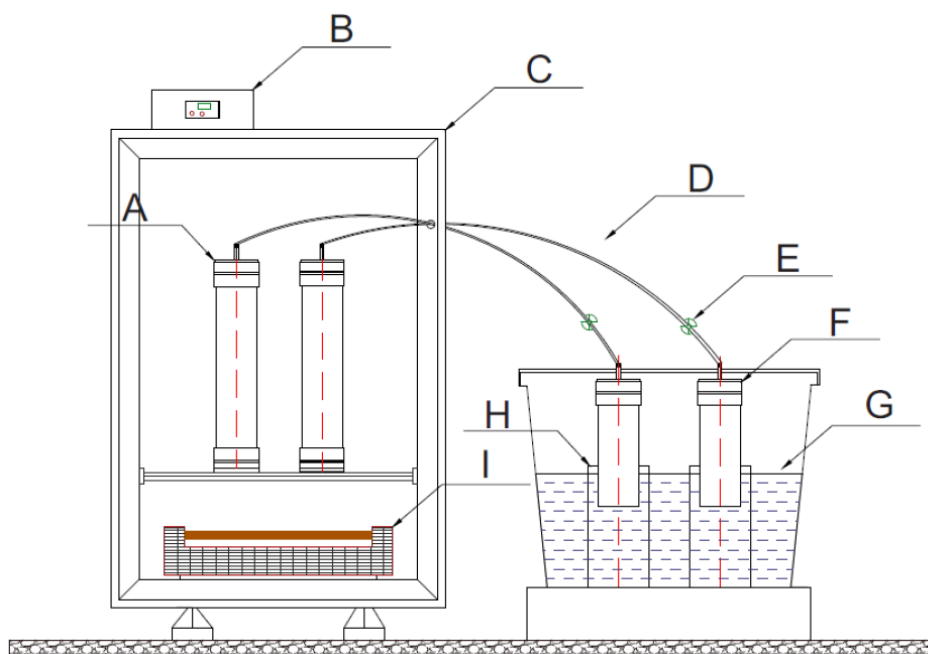


Figura 2. Esquema construtivo dos biodigestores e gasômetros, onde: A) reatores em PVC; B) Termostato para controle de temperatura; C) Estufa; D) Mangueira de silicone; E) Conexão para tomada de gás; F) Gasômetro em PVC; G) Selo de água; H) Guia dos gasômetros; I) Aquecedor.

Fonte: Adaptado de Cremonez (2015).

Foram empregados reatores com operação em batelada construídos em PVC (polivinilcloreto), com volume total de aproximadamente 4,0 L (100 mm de diâmetro e 500 mm de altura). Definiu-se como volume útil de trabalho do reator 3,2 L. A alimentação dos substratos previamente homogeneizados foi realizada através da seção superior dos biodigestores, e na sequência os mesmos foram vedados.

Os reatores foram dispostos em estufa e a temperatura mantida em 35 °C ($\pm 1,0$ °C) durante todo o processo, empregando sistema contendo aquecedor e termostato digital marca FullGauge®, modelo TIC-17RGTi. Segundo Bond e Templeton (2011) a temperatura ideal no processo de biodigestão visando a produção de biogás se encontra na faixa mesofílica (entre 20 e 40 °C).

Todo o sistema de captação do efluente digerido e coleta do biogás foi construído externamente às estufas. Os gasômetros foram construídos em PVC com dimensões de 100 mm de diâmetro e 300 mm de altura. Os mesmos ficaram parcialmente submersos em tanques contendo solução 25 % (v/v) de cloreto de sódio e 3 % (v/v) de ácido sulfúrico, de forma a impedir a difusão do biogás e a dissolução do dióxido de carbono (CO_2) presente no biogás (Larsen, 2013). O volume de biogás produzido foi determinado através do deslocamento vertical dos gasômetros e posteriormente corrigido para condições normais de temperatura e pressão (CNTP), empregando a Equação 1 (Aquino et al., 2007; Cremonez, 2015).

$$P_1 \cdot V_1 / T_1 = P_2 \cdot V_2 / T_2$$

Equação 1

Onde: P1 – Pressão CNTP (mmHg); V1 – Volume CNTP (L); T1 – Temperatura CNTP (K); P2 – Pressão Local (Palotina-PR) V2 – Volume medido em amostragem (L); T2 – Temperatura medida no momento da amostragem (K).

4.4.2. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a determinação da composição ótima de mistura foi realizado o delineamento de misturas (planejamento experimental contendo as composições dos substratos) utilizando o Software Statística v. 7.0, com a aplicação da modelagem *simplex-centroid* com três repetições do ponto central. A soma dos componentes da mistura sempre foi igual a 1, ou 100 %, com a porcentagem de ARS variando de 90 a 100 % e as porcentagens de glicerol e vinhaça variando de 0 a 10 %. Estes limites de concentrações foram definidos com base nos resultados encontrados na literatura para utilização do glicerol como aditivo em processos de biodigestão, que possui concentração ótima na faixa de 2 a 5 % (Nartker et al., 2014; Papong et al., 2014 ; Cremonez, 2015). Foi aplicado o modelo cúbico quadrático para a obtenção dos gráficos de superfície de resposta, bem como das equações e análises estatísticas.

A aplicação do modelo *simplex-centroid* resultou em 7 tratamentos de diferentes composições, mais 3 repetições do ponto central. A Tabela 6 contém a composição de cada um dos tratamentos.

Tabela 6. Composição das misturas.

Tratamento	Delineamento de Mistura			Composição da Mistura (%)		
	ARS	Glicerol Residual (G)	Vinhaça (V)	ARS	Glicerol Residual	Vinhaça
1	1,0	0,0	0,0	100,0	-	-
2	0,0	1,0	0,0	90,0	10,0	-
3	0,0	0,0	1,0	90,0	-	10,0
4	0,5	0,5	0,0	95,0	5,0	-
5	0,5	0,0	0,5	95,0	-	5,0
6	0,0	0,5	0,5	90,0	5,0	5,0
7	0,3	0,3	0,3	93,3	3,3	3,3
8	0,3	0,3	0,3	93,3	3,3	3,3
9	0,3	0,3	0,3	93,3	3,3	3,3
10	0,3	0,3	0,3	93,3	3,3	3,3

Os modelos gerados para cada variável resposta são apresentados com os termos significativos sobrescritos por asterisco (*). Para verificar a significância dos modelos obtidos, foi utilizado o valor do limite unilateral da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 5 % de probabilidade, cujo valor de F_{tabelado} para o delineamento é de 8,9.

4.5. CINÉTICA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS

O efeito da adição de vinhaça e de glicerol residual nas misturas com ARS na biodigestão anaeróbia foi avaliado também através do cálculo dos parâmetros de desempenho da reação (volume máximo de biogás, velocidade específica máxima, e tempo de duração da fase lag), utilizando três modelos matemáticos simplificados. Os modelos não lineares de Gompertz (Equação 2), Logístico (Equação 3) e von Bertalanffy (Equação 4) foram ajustados as cinéticas de produção de biogás. Os modelos de Gompertz e Logístico vêm sendo utilizados recorrentemente para a descrição das cinéticas de produção de biogás em processos de biodigestão anaeróbia (Donoso-Bravo et al., 2010; Li et al., 2012; Parameswaran e Rittmann, 2012). Nenhum relato foi encontrado sobre a utilização do modelo de von Bertalanffy na descrição da produção de biogás.

$$M(t) = A \exp \left[-\exp \left(\frac{\mu_{max}}{A} e(\lambda - t) + 1 \right) \right] \quad \text{Equação 2}$$

$$M(t) = \frac{A}{1 + \exp \left(\frac{4\mu_{max}}{A} (\lambda - t) + 2 \right)} \quad \text{Equação 3}$$

$$M(t) = A \left[1 - \frac{1}{3} \exp \left(\lambda + \frac{2}{3} \right) \exp \left(-\frac{9\mu_{max}}{4A} t \right) \right]^3 \quad \text{Equação 4}$$

Onde A é o volume máximo de biogás (ml), μ_{max} é a velocidade específica máxima (h^{-1}) e λ é o tempo de duração da fase lag (h).

Matematicamente os três modelos são classificados como funções sigmóides e a diferença entre eles está na localização do ponto de inflexão da curva. O modelo Logístico é uma função sigmoide simétrica com ponto de inflexão alocado a 50 % do valor da assíntota superior da curva, já os modelos de Gompertz e de von Bertalanffy, são sigmóides não simétricos, os quais apresentam pontos de inflexão a 37 % e 30 % do valor da assíntota superior, respectivamente.

O procedimento de ajuste dos modelos aos dados experimentais foi obtido através da função “*fit*” da ferramenta “*curve fitting tool*” disponível no *software* Matlab (MathWorks, USA). A qualidade dos ajustes foi avaliada em termos do coeficiente de determinação (R^2) e uma vez que os três modelos apresentam o mesmo número de parâmetros a seleção do melhor modelo cinético foi definido baseado nos valores da raiz do erro médio quadrático (*RMSE*).

4.6. PERFIL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Uma vez determinada a mistura ótima de ARS, vinhaça e glicerol bruto, esta mistura de resíduos foi utilizada como substrato para a produção de biogás em reatores de escala piloto a fim de se realizar um estudo do perfil de produção deste biocombustível.

4.6.1. BIODIGESTORES E GASÔMETROS

Assim como os biodigestores e gasômetros construídos para a determinação da composição ótima de mistura, o sistema construído para o estudo do perfil de produção também foi construído conforme proposto por Cremonez (2015), mantendo o mesmo sistema para controle de temperatura e armazenamento do biogás produzido, diferenciando somente na alimentação dos reatores e no seu volume total, que foi de aproximadamente 65 litros. O volume de trabalho utilizado foi de 50 litros respeitando 20 % do volume total. Foram empregados dois reatores com operação semi contínua construídos em PVC (polivinilcloroeto), a Figura 3 contém o esquema construtivo dos biodigestores.

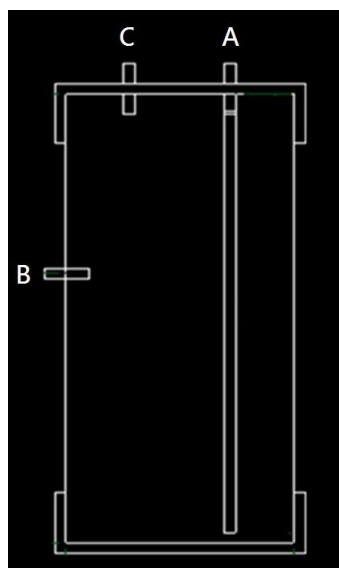


Figura 3. Esquema construtivo dos biodigestores, onde: A) Entrada do substrato acoplado a mangueira de alimentação dos biodigestores; B) Saída do efluente; C) Saída do Biogás.

Como é possível observar na Figura 3, os reatores foram construídos de tal forma que o substrato tenha um fluxo ascendente, minimizando a formação de uma camada espessa de lodo depositada no reator.

4.6.2. ALIMENTAÇÃO DOS BIODIGESTORES

Embora os biodigestores operarem em regime semi contínuo com alimentação diária, nos primeiros dias optou-se por adotar sistema batelada para a adaptação dos

microrganismos. O período de retenção foi fixado em 15 dias, resultando em uma alimentação diária de 3,33 L de substrato. Foi realizado o acompanhamento diário dos parâmetros pH, DQO, ST e SV, tanto na mistura de substratos quanto no efluente dos reatores.

Com o intuito de comparar o incremento na produção de biogás, foi realizada a alimentação somente com ARS até que os biodigestores de escala piloto entrassem em equilíbrio, ou seja, até que a produção diária de biogás não sofresse alteração durante um período de 10 dias. Só então foi iniciada a alimentação da mistura otimizada, que perdurou até que os biodigestores entrassem em equilíbrio.

4.6.3. CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS

O biogás produzido foi quantificado e caracterizado diariamente quanto ao teor de metano, dióxido de carbono, amônia e ácido sulfídrico. Para as análises, foi empregado o kit de análise de biogás da empresa AlfaKit®, com metodologia utilizada pela rede oficial de laboratórios de solos da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) e que apresenta precisão de 2,5 %.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os substratos tiveram suas características avaliadas através da análise do teor de ST, SV, pH e DQO. A caracterização dos substratos, expressa na Tabela 7, demonstrou que todos os parâmetros avaliados para os três resíduos diferem significativamente entre si, ao nível de 5 % de probabilidade.

Tabela 7. Caracterização dos substratos utilizados.

Resíduo	Parâmetro			
	DQO (g L ⁻¹)	ST (%)	SV (%)	pH
ARS	25,05 b	7,14 c	5,73 c	7,1 b
Glicerol	114,33 a	63,66 a	60,83 a	8,2 a
Vinhaça	23,18 c	9,56 b	7,36 b	4,1 c
Resumo ANOVA (Valor de F)				
Tratamento	62385,98*	27053,69*	14267,81*	950,55*
C.V. (%)	0,67	1,26	1,84	1,86

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey, ao nível de 5 % de probabilidade. C.V. (%) = Coeficiente de variação. * significativo ao nível de 5 % de probabilidade.

A ARS apresentou os menores valores de ST e SV, entretanto, o valor de pH deste substrato ficou muito próximo da neutralidade, indicando uma razão entre a alcalinidade total e acidez volátil adequada ao processo de biodigestão (Oliver et al., 2008), sendo neste quesito, o resíduo mais adequado ao processo de biodigestão.

O glicerol se destacou dos demais resíduos por apresentar os maiores teores de DQO, ST e SV, reafirmando o relato de diversos autores com relação ao elevado potencial energético do glicerol por ser fonte de carbono de fácil digestão (Serrano et al., 2014; Martín et al., 2013; Rivero et al., 2014). Além disso, o glicerol ainda apresentou valores de pH mais adequados ao processo de biodigestão anaeróbia, o que também foi relatado por Da Silva et al. (2009).

Já a vinhaça, foi o substrato que apresentou o menor valor de pH, em uma faixa de valor que indica baixa alcalinidade, assim, sua adição em elevados teores na ARS pode reduzir a eficiência do processo devido a acidificação do meio, provocando menores produções de biogás e baixas eficiências no tratamento dos substratos.

5.2. OTIMIZAÇÃO DA MISTURA DE SUBSTRATOS

Para a otimização da mistura de substratos, foram utilizados diferentes composições de mistura e avaliadas as quantidades e composições do biogás produzido, bem como a eficiência de tratamento dos substratos utilizados.

5.2.1. PRODUÇÃO E COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

A partir dos dados coletados, foram obtidas as superfícies de resposta para o volume de biogás produzido e porcentagem de metano, que podem ser visualizadas na Figura 4 (A, B, C e D) que contém também os gráficos de Pareto para estas variáveis resposta. As superfícies de resposta e os gráficos de Pareto para as concentrações dos contaminantes ácido sulfídrico e gás amônia são expressos na Figura 5 (A, B, C e D). Percebe-se na Figura 4 que o ponto de máxima produção de biogás (em torno de 3,2 L), ocorre com concentrações volumétricas de glicerol e vinhaça entre 2,5 a 5 % e 2 a 5 % respectivamente. Nestas faixas de concentração foram verificadas também, elevadas porcentagens de metano (superiores a 70 %) no biogás produzido, desta forma, nestas faixas de concentração de substratos foram obtidos os maiores volumes de metano.

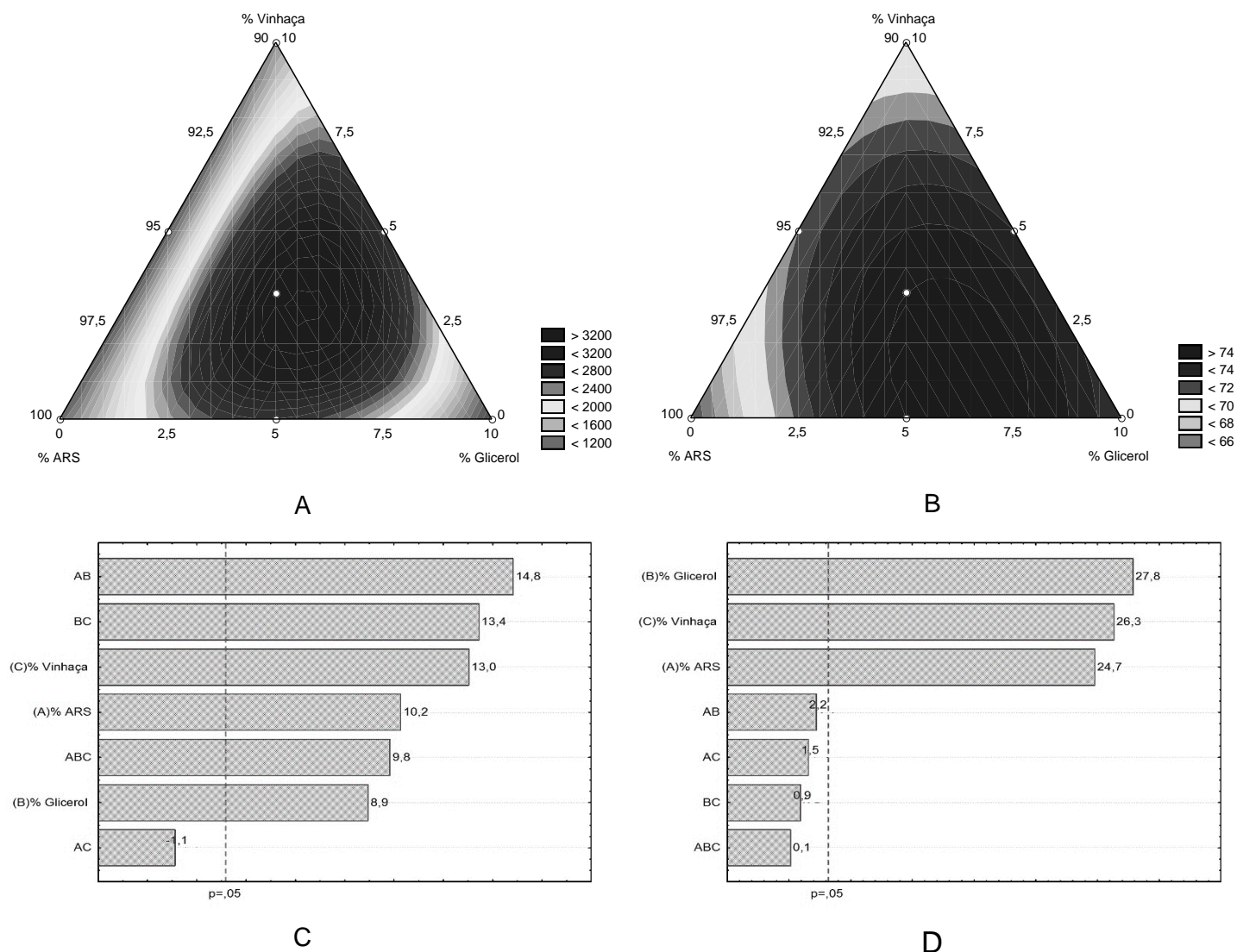


Figura 4. Superfície de resposta para o volume de biogás e composição de metano produzido.

A - Volume total de biogás produzido (mL).

$$V_{\text{Biogás}} = 1125,0 \cdot \text{ARS}^* + 871,0 \cdot \text{G}^* + 1345,0 \cdot \text{V}^* + 6392,0 \cdot \text{ARS} \cdot \text{G}^* - 876,0 \cdot \text{ARS} \cdot \text{V} + 6116,0 \cdot \text{G} \cdot \text{V}^* + 22859 \cdot \text{ARS} \cdot \text{G} \cdot \text{V}^* ; F_{\text{cal}} = 65,2; R^2 = 0,99.$$

B-Concentração de Metano no biogás (%). $\text{Met}\% = 64,0 \cdot \text{ARS}^* + 72,0 \cdot \text{G}^* + 68,0 \cdot \text{V}^* + 28,0 \cdot \text{ARS} \cdot \text{G} + 20,0 \cdot \text{ARS} \cdot \text{V} + 12,0 \cdot \text{G} \cdot \text{V} + 8,9 \cdot \text{ARS} \cdot \text{G} \cdot \text{V} ; F_{\text{cal}} = 3,1; R^2 = 0,86.$

C- Gráfico de Pareto para o volume de biogás produzido.

D-Gráfico de Pareto para a porcentagem de metano no biogás produzido.

O incremento na produção de biogás observado no experimento 4 (composto por 95 % de ARS e 5 % de GB) em relação ao experimento 1 (composto somente por ARS), foi da ordem de 130 %, enquanto que a porcentagem de metano passou de 64 % no experimento 1 para 75 % no experimento 4. Incrementos similares na produção de metano foram obtidos por Panpong et al. (2014), através da adição de glicerol em águas residuárias, obtendo aumento de até 108 % no volume de gás produzido.

Em outro estudo, realizado por Nartker et al. (2014), variaram-se as

concentrações de glicerol correspondendo entre 19 e 65 % da taxa orgânica total das misturas. A faixa ótima de adição de glicerol ficou entre 25 e 60 %, obtendo um acréscimo na produção de metano entre 82 e 280 %.

Este incremento na produção de metano proporciona maior geração de energia por unidade de volume de biodigestor, sendo possível a construção de biodigestores menores operando com substratos contendo glicerol para uma mesma produção de energia quando utilizados biodigestores maiores alimentados somente com ARS

A adição de vinhaça na ARS (experimento 5, que continha 95 % de ARS e 5 % de vinhaça) também resultou em aumento tanto no volume de biogás produzido quanto na porcentagem de metano, pela vinhaça possuir maiores porcentagens de sólidos voláteis em relação a ARS.

Entretanto, quando comparados os experimentos 4 e 5, percebe-se que a adição do glicerol proporcionou uma produção de metano cerca de 2 vezes maior em relação a adição da vinhaça, significando a possibilidade de geração do dobro de energia. Assim, tendo em vista a dificuldade do refino do glicerol para sua utilização em outros setores, como a indústria alimentícia e farmacêutica, sua aplicação como substrato para a biodigestão anaeróbia é bastante promissora.

Nos experimentos que continham tanto vinhaça como glicerol, foram obtidos as maiores produções de biogás. Os experimentos 7, 8, 9 e 10, que continham 93,3 % de ARS, 3,33 % de GB, e 3,33 % de VN, apresentaram uma produção de biogás de cerca de 3250 mL, contendo em sua composição cerca de 75 % de metano. O experimento 8 foi o que apresentou maior produção de metano, com a geração de 2504 mL deste gás. Em relação ao experimento 1, que só continha ARS, isto significa um incremento de 247 % na produção de metano. Assumindo que o metano possua um poder calorífico de 35800 KJ m^{-3} , a produção de energia por batelada passou de 25,7 KJ no experimento 1 para 89,6 KJ no experimento 8.

Com relação aos componentes indesejáveis no biogás, todas as misturas apresentaram baixas concentrações de ácido sulfídrico (H_2S) (inferiores a 100 ppm), e amônia (NH_3), como pode ser visualizado na Figura 5 (A, B, C e D).

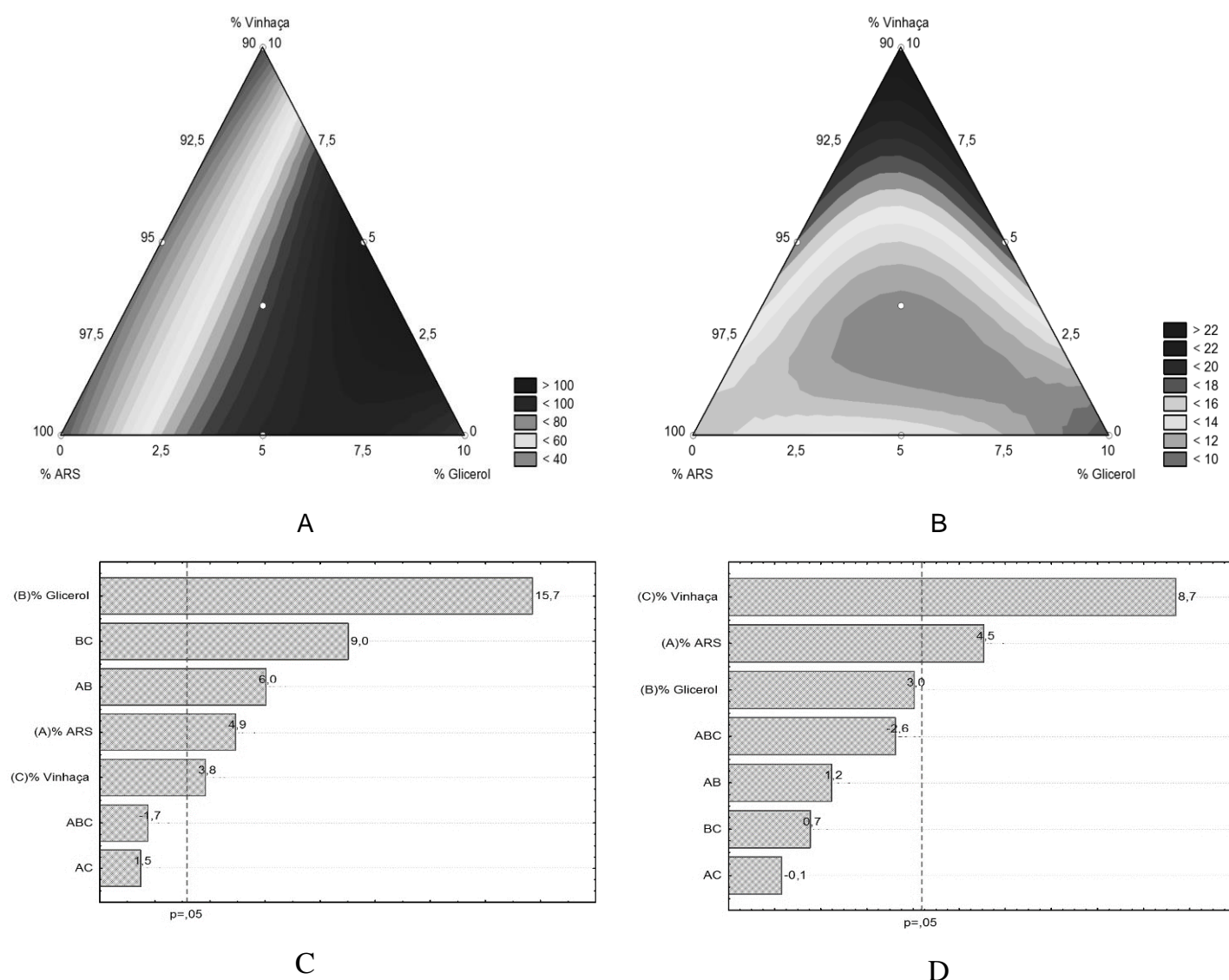


Figura 5. Superfície de resposta para as concentrações de gás sulfídrico e amônia no biogás produzido.

A-Concentrações de gás sulfídrico (ppmV).

$H_2S = 27,0.ARS^* + 86,0.G^* + 21,0.V^* + 162,0.ARS.G^* + 40,0.ARS.V + 242,0.G.V - 243,0.ARS.G.V$; $F_{cal} = 51,8$; $R^2 = 0,99$.

B-Concentrações de gás amônia (ppmV). $NH_3 = 12,0.ARS^* + 8,0.G^* + 23,0.V^* + 16,0.ARS.G^* - 2,0.ARS.V + 10,0.G.V - 175,0.ARS.G.V$; $F_{cal} = 4,5$; $R^2 = 0,90$.

D-Gráfico de Pareto para a concentração de ácido sulfídrico no biogás.

E-Gráfico de Pareto para a concentração de amônia no biogás.

Utilizando baixas concentrações de glicerol e altas concentrações de vinhaça, foram obtidos biogás com os menores teores de H_2S . Entretanto, para todas as misturas realizadas a concentração deste ácido ficou abaixo de 100 ppm, tornando possível a utilização do biogás em microturbinas, caldeiras e motores a combustão sem a necessidade de remoção deste contaminante (Arias, 2010).

Contudo, conforme Tagliabue et al. (2012), o ácido sulfídrico (H_2S) é extremamente corrosivo mesmo em baixas concentrações, desta forma, sua remoção é fundamental para aplicações mais refinadas do biogás, como sua utilização em

células a combustível, onde segundo Arias (2010) o limite de concentração deste gás é de 1 ppm.

Já a concentração de amônia, que variou entre 10 e 22 ppm, não sofreu influência da proporção de glicerol utilizada, contudo os maiores valores foram verificados quando a proporção de vinhaça foi superior a 7 %.

As diversas técnicas de remoção tanto de H₂S como de amônia envolvem principalmente processos químicos (Lin et al., 2014), físicos (Arespacochaga et al., 2014) e microbiológicos (Ramírez et al., 2011; Ramos et al., 2013).

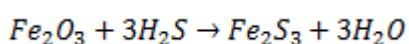
Neste sentido esta primeira classe de processos é a que vem sendo mais amplamente empregada, com a aplicação da absorção química em solução aquosa, adsorção empregando sólidos adsorventes, e lavagem com solventes em fase líquida, enquanto que na segunda classe estão os processos que utilizam diferentes microorganismos quimiotróficos que promovam a oxidação do enxofre contido no ácido sulfídrico (Shereve e Brink, 1997; Abatzoglou, 2008).

O processo de absorção em solução aquosa baseia-se principalmente na afinidade do ácido sulfídrico com cátions metálicos, podendo durante este processo ocorrer a oxidação do enxofre a enxofre elementar, ou então a captura e precipitação do enxofre devido a sua baixa solubilidade (Abatzoglou, 2008).

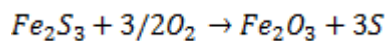
Outra opção de purificação é o emprego de lavagem do biogás utilizando soluções aquosas alcalinas, que reagem rapidamente neutralizando o ácido sulfídrico. No entanto, seria necessário uma segunda lavagem com solução ácida para a remoção de NH₃. Além disto, o baixo coeficiente de transferência de massa gás/líquido e as baixas concentrações destes contaminantes no biogás dificultam a utilização deste método.

Já o processo de adsorção, apresenta a vantagem de não envolver fase líquida, contudo, geralmente é utilizado em pequenas escalas devido a rápida saturação do sólido adsorvente e da dificuldade de sua regeneração (Abatzoglou, 2008). Os principais sólidos adsorventes utilizados na purificação do biogás são o carvão ativado, óxidos de ferro, e lodos.

Os óxidos de ferro são geralmente utilizados impregnados em estilhaços de madeira, estes materiais são capazes de remover seletivamente tanto ácido sulfídrico quanto mercaptanas. O processo de remoção do ácido sulfídrico ocorre por meio de duas reações químicas sucessivas, tendo como produto final enxofre e novamente o óxido de ferro, como apresentado nas equações abaixo (Shereve e Brink, 1997).



Equação 5



Equação 6

Os carvões ativados por sua vez, podem ser utilizados de três formas distintas: carbonos catalíticos, carvão ativado virgem, ou então carvão ativado impregnado com catalisador. No entanto, conforme Yan et al. (2004) a forma pela qual o ácido sulfídrico será adsorvido depende do valor de pH da superfície do carvão. Em valores de pH entre 4,5 a 7,0, forma-se ácido sulfúrico na superfície do carvão, enquanto que para valores de pH menores que 4,5 e superiores a 7,0, é formado enxofre elementar.

Com relação aos materiais derivados de lodo, embora seu estudo seja mais restrito comparado ao carvão e aos óxidos de ferro, conforme Abatzoglou e Boivin (2008) grande parte dos pesquisadores que utilizam o processo de pirólise do lodo para a obtenção do sólido adsorvente, vem obtendo bons resultados na purificação do biogás.

5.2.2. EFICIÊNCIA NO TRATAMENTO DOS RESÍDUOS

A partir dos resultados de remoção de sólidos, foi possível a avaliação da eficiência de remoção de sólidos totais (RST) e remoção de sólidos voláteis (RSV) pela biodigestão anaeróbia. Foi avaliado também de remoção de DQO (RDQO) e o pH dos efluentes ao final do processo. Na Figura 6 (A, B, C e D), estão contidas as superfícies de resposta para a RST e RSV assim como os gráficos de Pareto para estes parâmetros, enquanto que a Figura 7 (A, B, C e D) contém as superfícies de resposta e gráfico de Pareto para a RDQO e pH.

Foi verificado que os valores mais elevados de RDQO, RST e RSV ocorreram para misturas contendo entre 3 e 5 % de glicerol devido a sua elevada carga orgânica disponível para a biodigestão. Contudo, para valores mais elevados deste componente, foram evidenciados os piores resultados, isto pode ter ocorrido pelo aumento excessivo da velocidade da fase acidogênica do processo de biodigestão, desta forma, os ácidos gerados nesta fase não eram consumidos na fase metanogênica, causando a acidificação do meio.

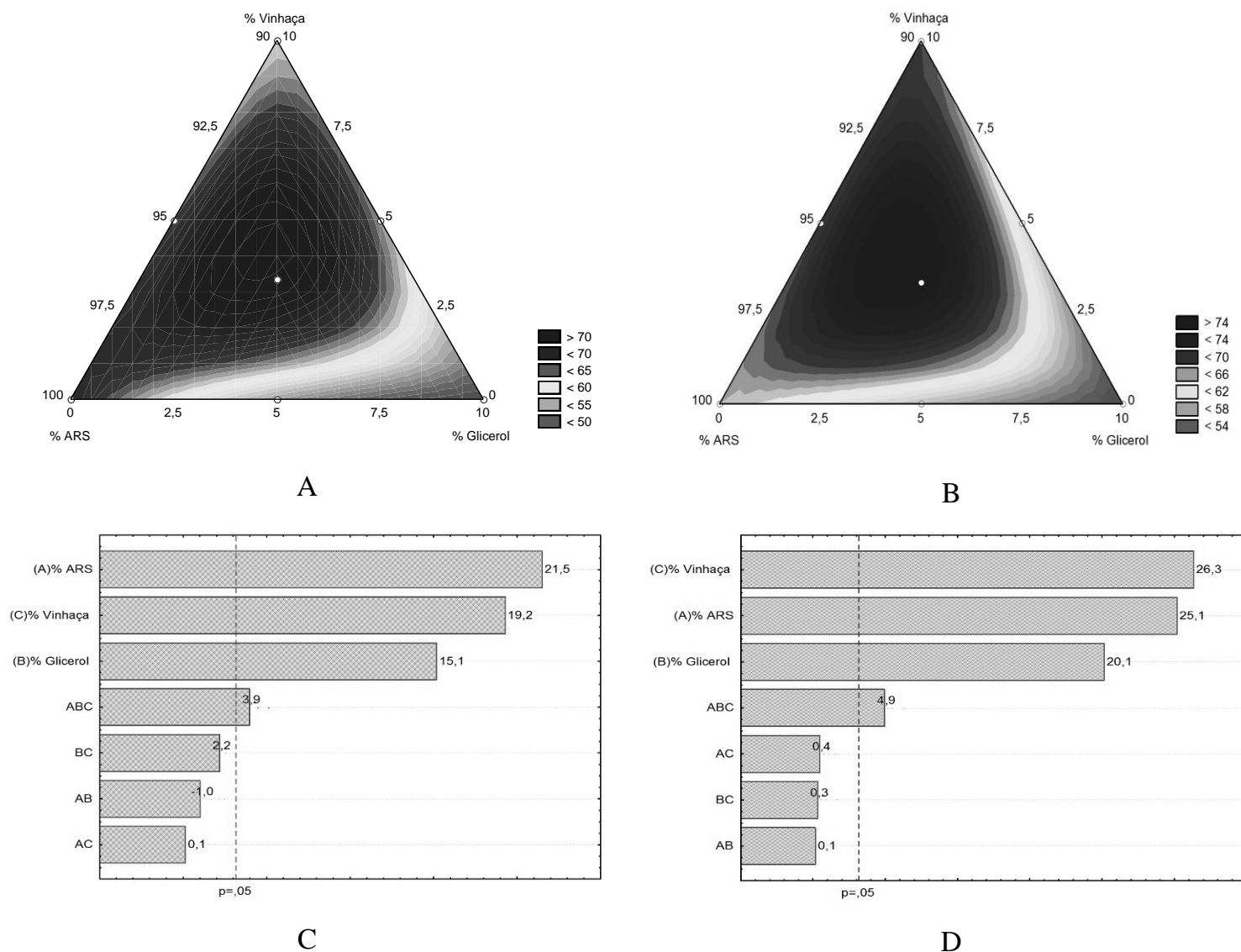


Figura 6. Superfície de resposta para a Eficiência na remoção de DQO, ST e SV.

A- Taxa de remoção de ST (%). $R_{ST}=68,0.ARS^*+48,0.G^*+61,0.V^*-16,0.ARS.G+2,0.ARS.V+34,0.G.V+318,0.ARS.G.V^*$; $F_{cal}= 11,6$; $R^2=0,95$.

B- Taxa de remoção de SV (%). $R_{SV}=65,0.ARS^*+52,0.G^*+68,0.V^*+2,0.ARS.G+6,0.ARS.V+4,0.G.V+324,0.ARS.G.V^*$; $F_{cal}= 14,6$; $R^2=0,96$.

C- Gráfico de Pareto para a RST.

D- Gráfico de Pareto para a RSV.

O mesmo comportamento foi obtido para misturas contendo vinhaça, no entanto a faixa de concentração que apresentou os melhores resultados variou entre 4 e 6 %. Isto provavelmente ocorreu devido a acidificação do meio, uma vez que o pH apresentou valores abaixo de 5 para misturas contendo concentrações de vinhaça acima de 6 %, como é possível notar na Figura 7 (A, B, C e D). Esta acidificação verificada pode ter levado o processo de biodigestão ao colapso.

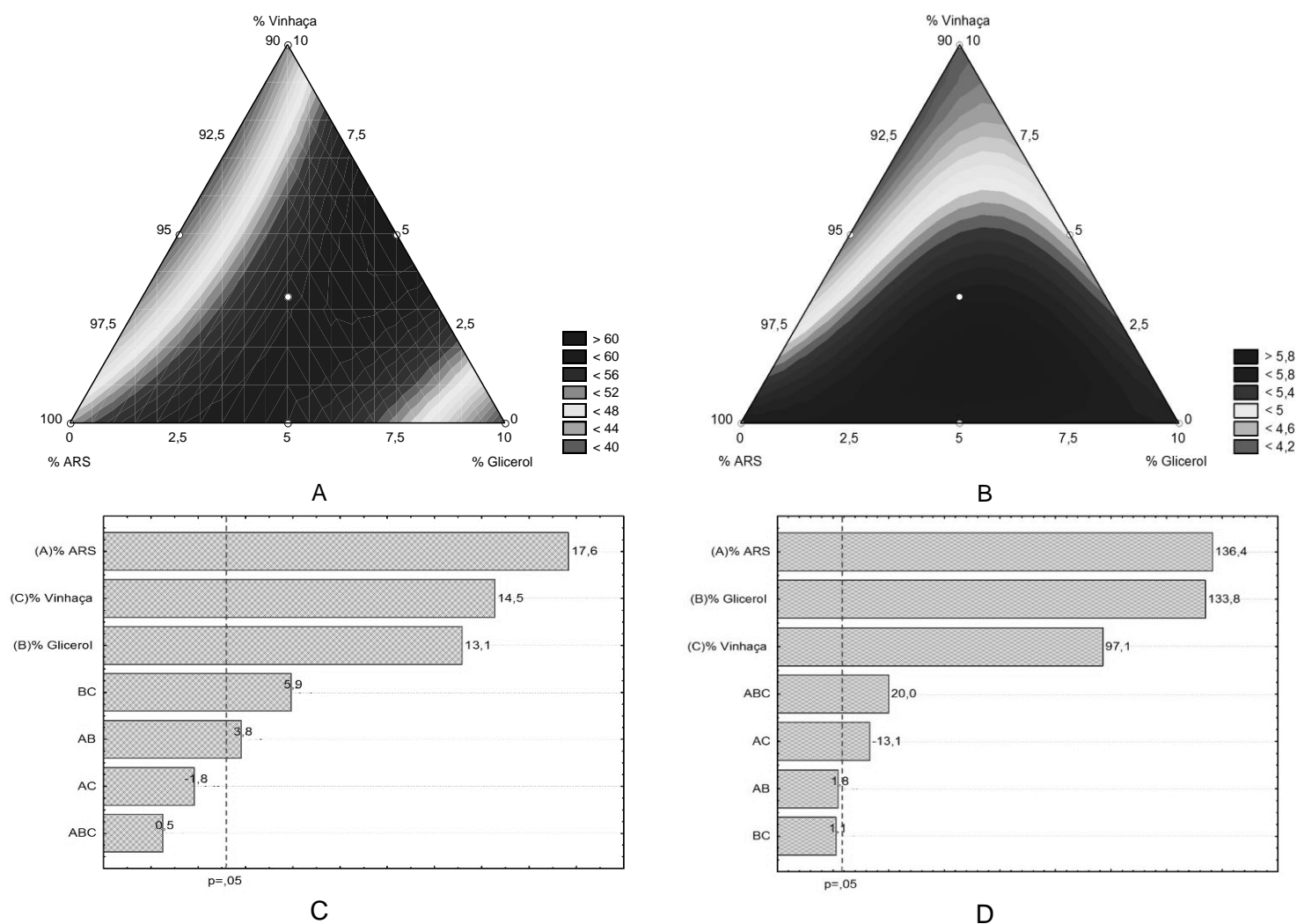


Figura 7. Superfície de resposta para a RDQO e pH dos efluentes.

A- Taxa de remoção de DQO (%). $R_{DQO} = 51,0.ARS + 38,0.G + 42,0.V + 54,0.ARS.G - 26,0.ARS.V + 84,0.G.V + 37,5.ARS.G.V$ $F_{cal} = 65,2$; $R^2 = 0,99$.

B- $pH = 5,8.ARS + 5,7.G + 4,1.V + 0,4.ARS.G - 2,7.ARS.V + 0,2.G.V + 21,5.ARS.G.V$ $F_{cal} = 373,4$; $R^2 = 0,99$.

C- Gráfico de Pareto para a RDQO.

D- Gráfico de Pareto para o pH.

Os experimentos 7, 8, 9 e 10, que continham 3,33 % de glicerol e 3,33 % de vinhaça, foram os que apresentaram pH mais próximo da neutralidade, com uma média de 5,76, o que além de proporcionar o incremento na produção de biogás, resultou também nas maiores eficiências de tratamento dos resíduos, com porcentagens médias de RDQO de 57 %, RST de 73 % e RSV de 75 %.

Os menores valores de pH para os demais experimentos indicam que ocorreu a acidificação do meio, prejudicando o processo de biodigestão anaeróbia e justificando os menores valores para RDQO, RST e RSV.

Desta forma, os experimentos 7, 8, 9 e 10, foram os que apresentaram os

melhores resultados para todas as variáveis avaliadas, com exceção da concentração de ácido sulfídrico, que ficou em torno de 80 ppm, enquanto que os experimentos sem a adição de glicerol apresentaram concentração deste contaminante inferiores a 40 ppm. Isto contudo, não limita a utilização do biogás produzido utilizando glicerol para a geração de energia em microturbinas, caldeiras e motores a combustão.

No que diz respeito à validade dos modelos obtidos, com exceção da modelagem para a porcentagem de metano no biogás e concentração de amônia, todos apresentaram $F_{\text{calculado}}$ maior que F_{Tabelado} , indicando que os modelos são significativos ao nível de 5 % de probabilidade. Além disso, os valores de R^2 obtidos ficaram próximos a 1, indicando que os dados obtidos se adequaram ao modelo.

5.2.3. DETERMINAÇÃO DA MISTURA ÓTIMA DE SUBSTRATOS

Para a otimização da mistura, foi plotado o gráfico de desejabilidade (Figura 8) a fim de se maximizar as variáveis resposta: produção de biogás, porcentagem de metano, volume de metano, RDQO, RST, RSV e pH mais próximo da neutralidade. Bem como minimizar os contaminantes do biogás: ácido sulfídrico e amônia. Utilizando o gráfico, foi possível a obtenção dos valores ótimos da composição da mistura.

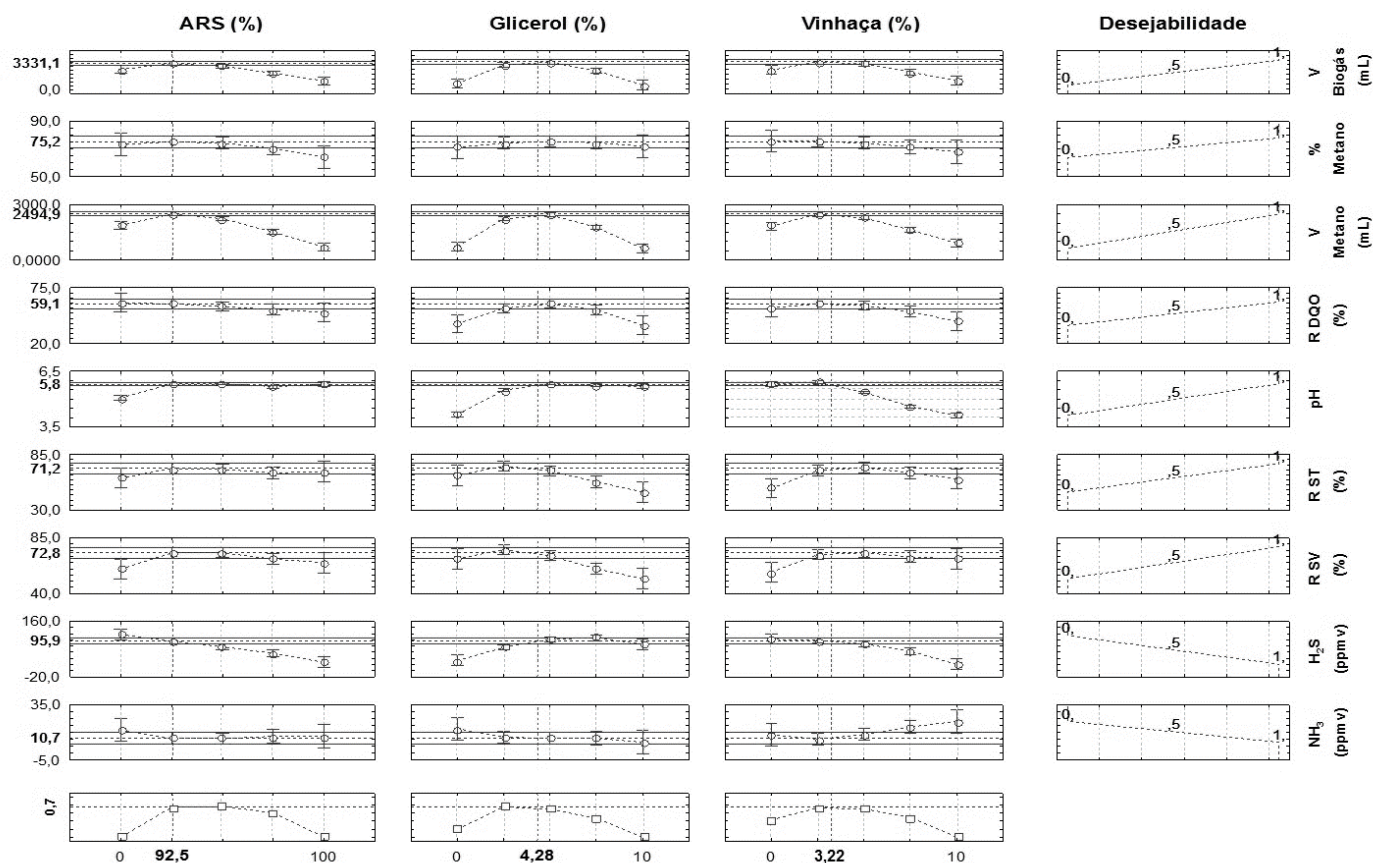


Figura 8. Gráfico de desejabilidade do processo de biodigestão anaeróbia.

A composição ideal da mistura obtida foi de 92,5 % de ARS, 4,28 % de glicerol residual e 3,22 % de vinhaça. A Tabela 8 contém os valores resposta estimados quando se emprega a composição ótima de mistura.

O valor ótimo determinado para o glicerol corrobora com diversos estudos que avaliaram o glicerol como aditivo na biomassa visando a produção de biogás (Cremonez, 2015; Martín et al., 2013). Valores maiores de glicerol podem promover a acidificação do meio pela grande disponibilidade de matéria orgânica disponível, como ocorreu no experimento 2, que continha 90 % de ARS e 10 % de GB.

Já as baixas porcentagens encontradas para a vinhaça, podem ser devido ao fato dela não possuir capacidade de tamponamento do meio, indicado indiretamente pelo seu valor de pH.

Tabela 8. Resultados estimados utilizando a proporção ideal de mistura.

Parâmetro	Resposta
Volume de Biogás (mL)	3331,1
Porcentagem de Metano (%)	75,2
Volume de Metano (mL)	2494,9
RDQO (%)	59,1
RST (%)	71,4
RSV (%)	72,8
pH	5,8
Ácido sulfídrico (ppmv)	95,9
Amônia (ppmv)	10,7

Os resultados estimados para o processo de biodigestão anaeróbia utilizando a mistura otimizada, ficou muito próxima aos resultados obtidos nos experimentos 7, 8, 9 e 10. Isto indica que o ponto central gerado pelo delineamento de mistura ficou muito próximo da proporção ideal.

O volume médio de metano produzido nestes experimentos foi de 2437 mL, já o volume de metano estimado quando utilizada a mistura otimizada é de 2494,9 mL. Isto representa um ganho estimado de $2,1 \text{ KJm}^{-3}$ de biogás produzido. Já quando comparamos esta produção estimada de metano com o experimento 1, que contém apenas ARS, o ganho de energia é de $63,6 \text{ KJm}^{-3}$ de biogás produzido.

Com relação a RST e RSV, o ponto central do delineamento de mistura (experimentos 7, 8, 9 e 10) apresentaram valores médios para esses parâmetros ligeiramente superiores aos estimados para a mistura ótima, 73 % e 75 % respectivamente, no entanto, houve um aumento estimado de 2,1 % na RDQO. A Tabela 9 contém as concentrações de DQO dos substratos e do efluente dos biodigestores, bem como o rendimento da produção de metano em relação a DQO consumida, enquanto que a Figura 9 (A e B) contém o gráfico de Pareto e a superfície de resposta para o rendimento da produção de metano.

Embora, a concentração de ácido sulfídrico estimada (95,9 ppmv) esteja acima dos valores experimentais obtidos, ela ainda está abaixo dos limites de concentração para a maioria das aplicações do biogás, como em microturbinas, caldeiras e motores a combustão, cujo limite segundo Arias (2010) é de 100 ppmv.

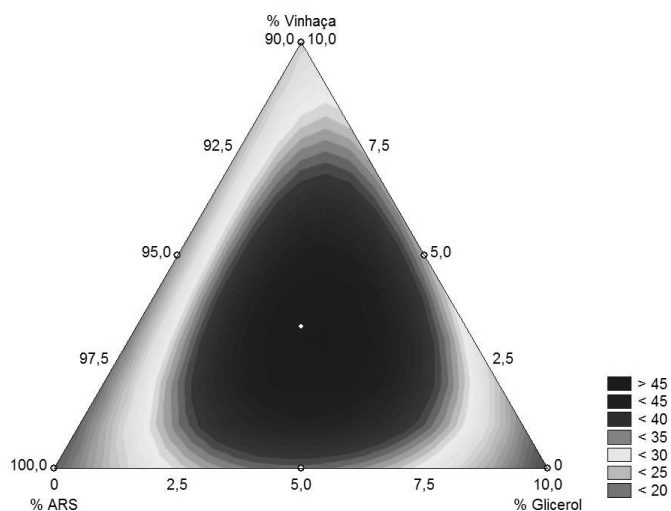
Assim, levando em conta os resultados estimados para a mistura ótima destes substratos, e as dificuldades encontradas para o tratamento dos mesmos, em especial a VN e o GB, a utilização destes resíduos como substratos para a biodigestão anaeróbia é bastante viável, partindo do pressuposto de que a geração destes três

resíduos seja próxima, não dispondo de gastos com transporte.

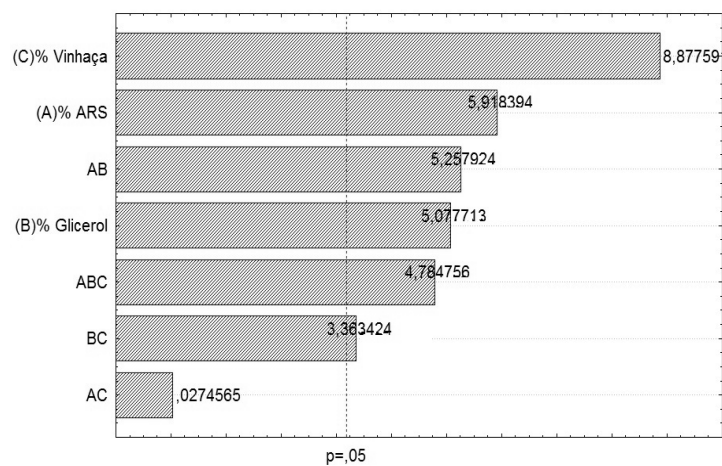
Tabela 9. Concentração de DQO nos substratos e nos efluentes, e rendimento na produção de metano.

Tratamento	DQO _{entrada} (g L ⁻¹)	DQO _{saída} , (g L ⁻¹)	Rendimento (mL _{CH₄} g ⁻¹ _{DQO})
1	25,05	12,28	17,6
2	33,98	21,07	15,1
3	25,76	14,94	26,4
4	29,51	12,40	35,5
5	25,41	15,24	22,1
6	29,87	11,65	33,0
Ponto Central*	28,21	11,98 ± 0,81	47,0 ± 2,9
Mistura Otimizada**	29,10	11,90	45,3

*Tratamento 7, 8, 9 e 10. **Mistura contendo 93,33 % de ARS, 3,33 % de glicerol bruto e 3,33 % de vinhaça.



A



B

Figura 9. Superfície de resposta e gráfico de Pareto para o rendimento de produção de metano.

A- Rendimento na produção de metano; $R_{\text{rendimento}} (\text{mL}_{\text{CH}_4} \text{g}^{-1}_{\text{DQO}}) = 17,6 \cdot \text{ARS}^* + 15,1 \cdot \text{G}^* + 26,4 \cdot \text{V}^* + 76,6 \cdot \text{ARS} \cdot \text{G}^* + 0,4 \cdot \text{ARS} \cdot \text{V}^* + 49,0 \cdot \text{G} \cdot \text{V}^* + 359,7 \cdot \text{ARS} \cdot \text{G} \cdot \text{V}^*$ $F_{\text{cal}} = 28,4$; $R^2 = 0,98$.

B- Gráfico de Pareto para $R_{\text{rendimento}}$.

Foram verificados que os valores de DQO do efluente nos tratamentos do ponto central (7, 8, 9 e 10), onde foram obtidas as maiores produções de metano, e para o valor estimado para a mistura otimizada, ficaram abaixo do valor obtido no tratamento 1, que continha apenas ARS.

Já nos tratamentos que continham apenas ARS e vinhaça (3 e 5), e no tratamento 2, com concentração de glicerol acima de 5%, os efluentes apresentaram as maiores concentrações de DQO.

Os maiores rendimentos na produção de metano foram verificados nos tratamentos que continham glicerol em concentrações de até 5%. Em concentrações superiores a esta, como pode ser constatado na Figura 9, verificou-se uma queda no rendimento. Isto pode estar relacionado ao tamanho da molécula de glicerol, que por apresentar cadeia curta de carbonos, contribui para um maior rendimento na produção de metano em relação a DQO consumida.

Resultados semelhantes foram obtidos por Cremonez (2015) ao adicionar glicerol em ARS nas concentrações de 3 % e 5 %, obtendo rendimentos de 47,6 e 13,6 $\text{mL}_{\text{CH}_4}\text{g}^{-1}\text{DQO}$ respectivamente. Já Larsen et al. (2013) obteve rendimentos que variaram de 25 a 89 $\text{mL}_{\text{CH}_4}\text{g}^{-1}\text{DQO}$ ao codigerir manipueira com glicerol em concentrações de até 5 %.

Para concentrações de glicerol superiores a 5%, a redução no rendimento, verificada no tratamento 2 (10 % de glicerol bruto) está relacionada a queda na produção de metano, provavelmente em função da acidificação do meio.

5.2.4. CINÉTICA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Os modelos não lineares de Gompertz, Logístico e von Bertalanffy foram ajustados às cinéticas de produção de biogás. Os resultados dos parâmetros estatísticos, RMSE e R^2 , para o ajuste de cada modelo às 10 cinéticas de produção de biogás estão ilustrados na Figura 10 (A e B), respectivamente. Conforme pode ser observado, os modelos de Gompertz e de von Bertalanffy apresentaram valores de coeficiente de determinação superiores a 0,99 em todos os tratamentos. Isto significa que mais de 99 % dos eventos observados experimentalmente foram descritos pelos modelos. Já o modelo Logístico apresentou valores de R^2 inferiores a 0,99 em três das sete composições estudadas, sendo elas os tratamentos 4, 5 e a replicação do ponto central (tratamentos 7, 8, 9 e 10). Nas mesmas composições o modelo de von Bertalanffy apresentou os melhores resultados comparado aos demais modelos, ou

seja, nos tratamentos que incluem glicerol na composição o modelo de von Bertalanffy foi o mais adequado, exceto para a composição com 10 % de glicerol (tratamento 2). Na Figura 11 estão ilustrados os ajustes do melhor modelo aos dados experimentais de produção de biogás nas sete composições estudadas.

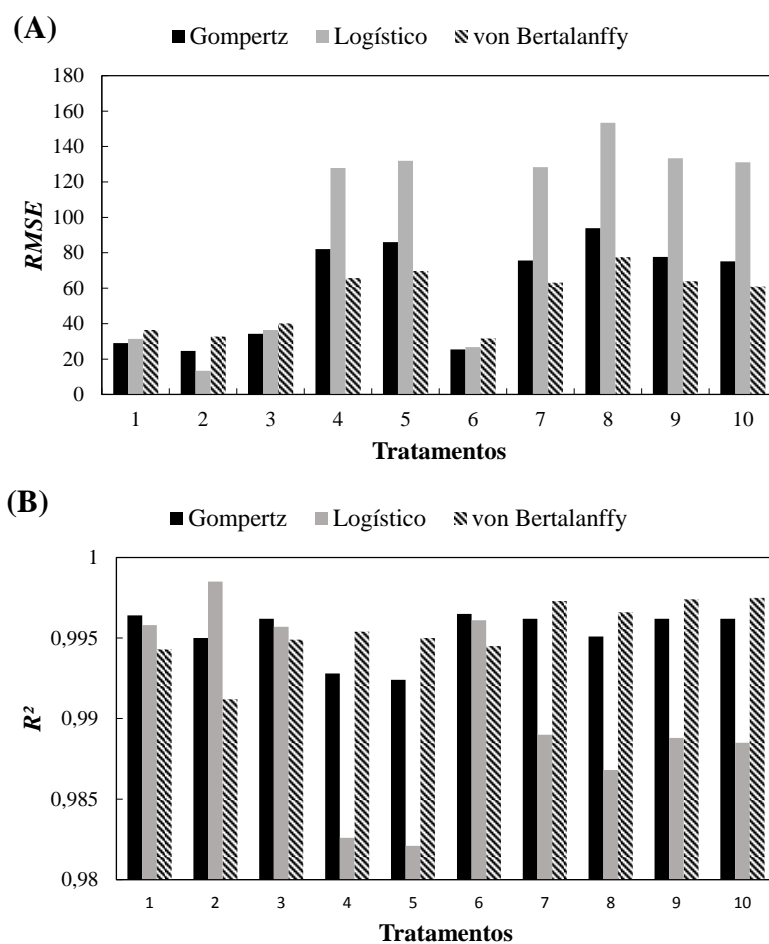


Figura 10. Parâmetros estatísticos, RMSE (A) e R^2 (B), dos ajustes dos modelos de Gompertz, Logístico e von Bertalanffy aos dados experimentais de produção de biogás.

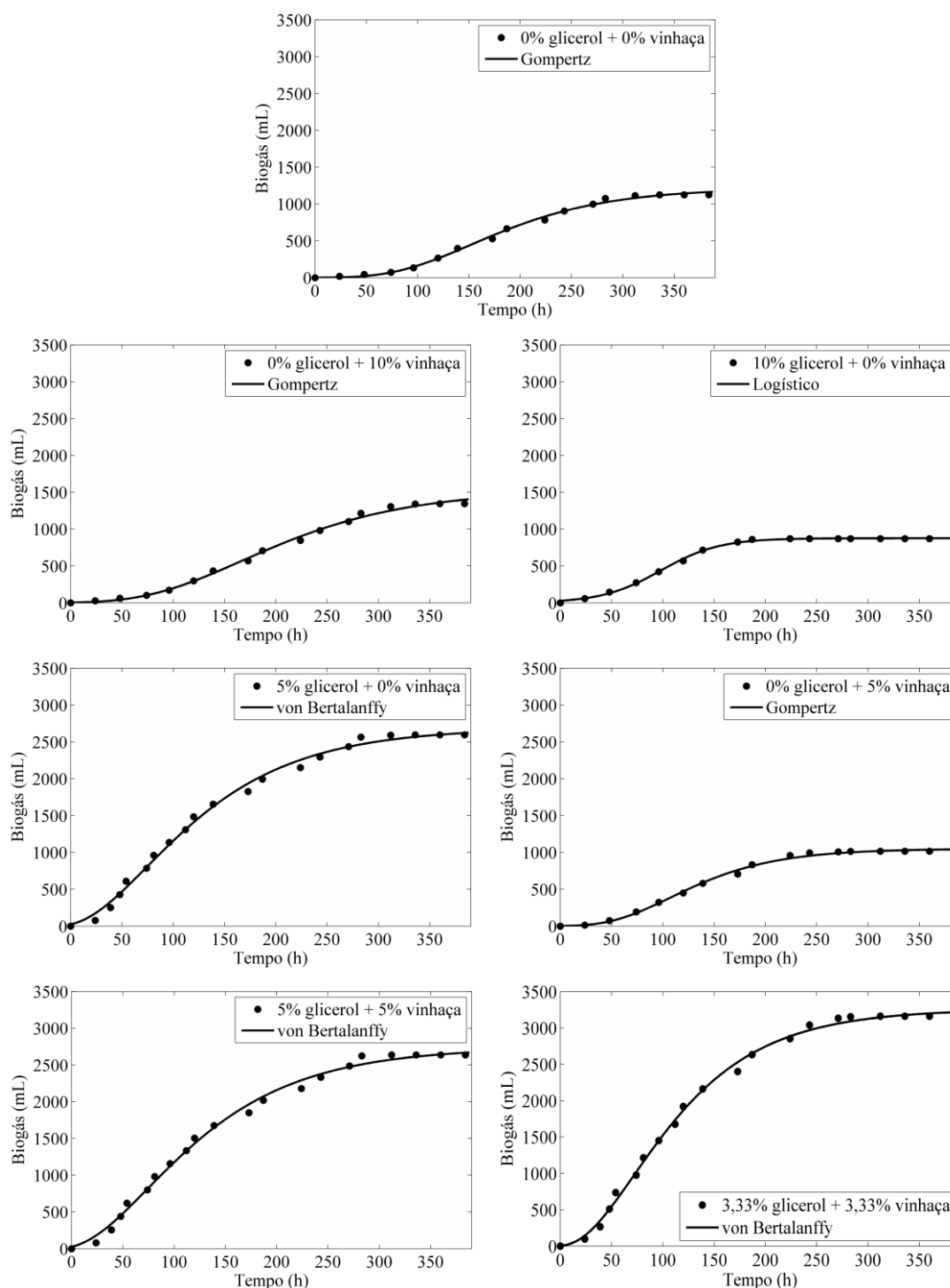


Figura 11 – Cinéticas de produção de biogás e ajustes do melhor modelo para cada conjunto de dados. Para a composição de 3,33% de glicerol mais 3,33% de vinhaça apenas o ajuste de uma das cinéticas experimentais estão ilustradas.

O desempenho de menor confiabilidade do modelo Logístico (nos tratamentos 4, 5, e replicação do ponto central) pode ser explicado pela simetria do modelo em torno do ponto de inflexão. O modelo acaba sobrestimando os valores experimentais principalmente na região inicial. Como um exemplo, os ajustes dos modelos Logístico e de von Bertalanffy para os dados experimentais do ponto central (tratamento 7) e os

resíduos desses ajustes são mostrados na Figura 12. Resíduos relativamente maiores são observados para o modelo logístico quando comparado ao de Von Bertalanffy.

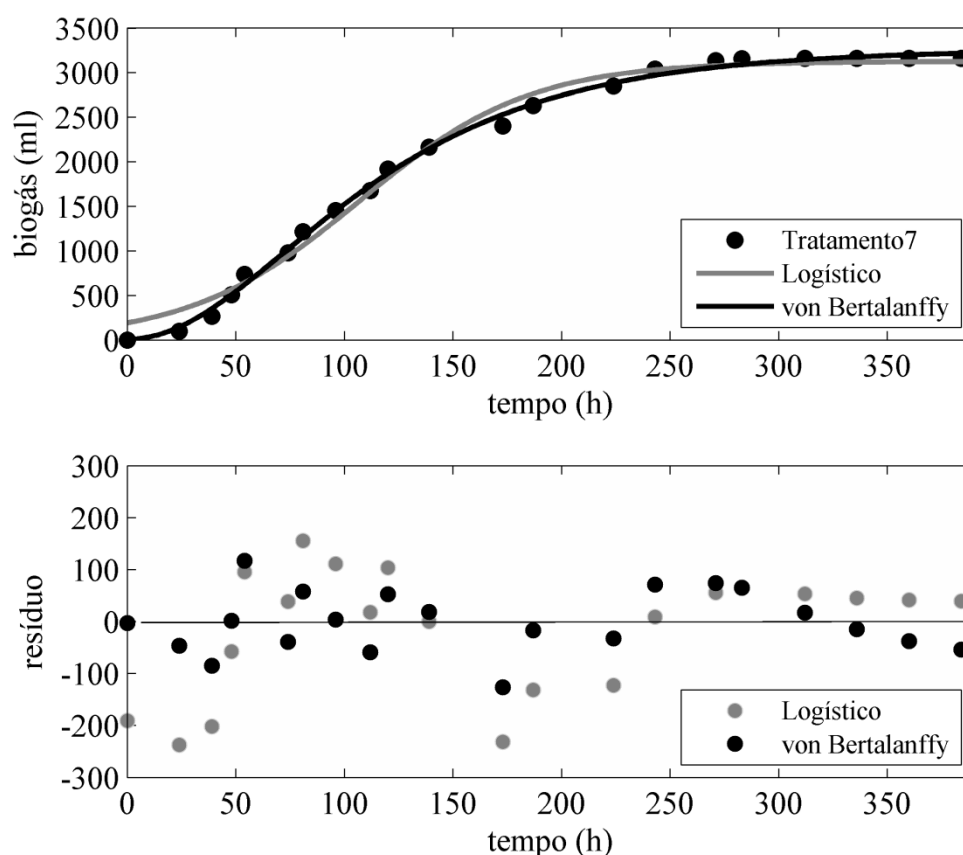


Figura 12 – Ajuste dos modelos de von Bertalanffy e Logístico a cinética de produção de biogás do tratamento 7 e os resíduos de cada um dos modelos.

A Tabela 10 ilustra os resultados de comparação aos pares dos três modelos em termos da qualidade dos ajustes das cinéticas nas sete composições. O modelo de Gompertz foi superior ao modelo Logístico em seis das sete composições, e superior ao modelo de von Bertalanffy em quatro delas. O modelo logístico foi superior ao modelo de Gompertz em apenas um caso, mas superior ao modelo de von Bertalanffy em quatro. Já o modelo de von Bertalanffy foi superior aos modelos de Gompertz e Logístico em 3 casos.

Tabela 10. Comparação aos pares entre os modelos: número de casos onde o modelo especificado na linha foi superior ao modelo especificado na coluna (total de casos = 7)

	Gompertz	Logístico	von Bert	Geral
Gompertz		6	4	4
Logístico	1		4	1
Von Bert	3	3		3

De forma geral, todos os modelos descreveram adequadamente as cinéticas de produção de biogás, entretanto com diferenças de precisão entre eles. Na Tabela 11 encontram-se os valores dos parâmetros cinéticos, respectivo ao modelo que apresentou o melhor ajuste em cada composição, tal como ilustrado na Figura 8.

Tabela 11. Parâmetros cinéticos do modelo com o melhor ajuste aos dados experimentais

Tratamento	Parâmetros cinéticos		
	$A[ml]$	$\mu_{max}[h^{-1}]$	$\lambda[h]$
1	1217	5,98	77,32
2	875,8	7,65	40,92
3	1538	6,13	74,14
4	2690	14,05	17,19
5	2739	14,21	16,84
6	1050	6,67	49,49
7	3258	20,18	23,65
8	3622	19,84	22,39
9	3336	20,99	24,81
10	3201	20,67	27,47

A: Volume máximo de biogás produzido; μ_{max} : Velocidade específica máxima; λ : Tempo de duração da fase lag.

Pode-se constatar que as maiores produções acumuladas de biogás (< 3000 mL), bem como as maiores velocidades específicas foram para o tratamento com 3,33 % de glicerol mais 3,33 % de vinhaça (tratamentos 7, 8, 9 e 10). Além disso, na mesma composição observa-se uma redução no tempo de fase lag na ordem de 60 % comparado ao tratamento sem a adição de glicerol e vinhaça. Os tratamentos, com 5% de glicerol (tratamento 4) e com 5 % de glicerol mais 5 % de vinhaça (tratamento 5), também apresentam bom desempenho, com um aumento na produção acumulada, velocidade específica e redução no tempo de duração da fase lag, comparado ao tratamento controle.

A Figura 13 (A, B, C e D) contém as superfícies de respostas para os parâmetros cinéticos das reações. Constatou-se que as modelagens geradas a partir dos modelos cinéticos são significativas a um nível de 5% de probabilidade. Os resultados de volume máximo de biogás reafirmam os resultados obtidos utilizando o modelo *simplex-centroid*, indicando produções superiores a 3000 mL para misturas contendo glicerol nas faixas de concentração de 2,5 a 5,0 % e vinhaça de 2,0 a 5,0 %.

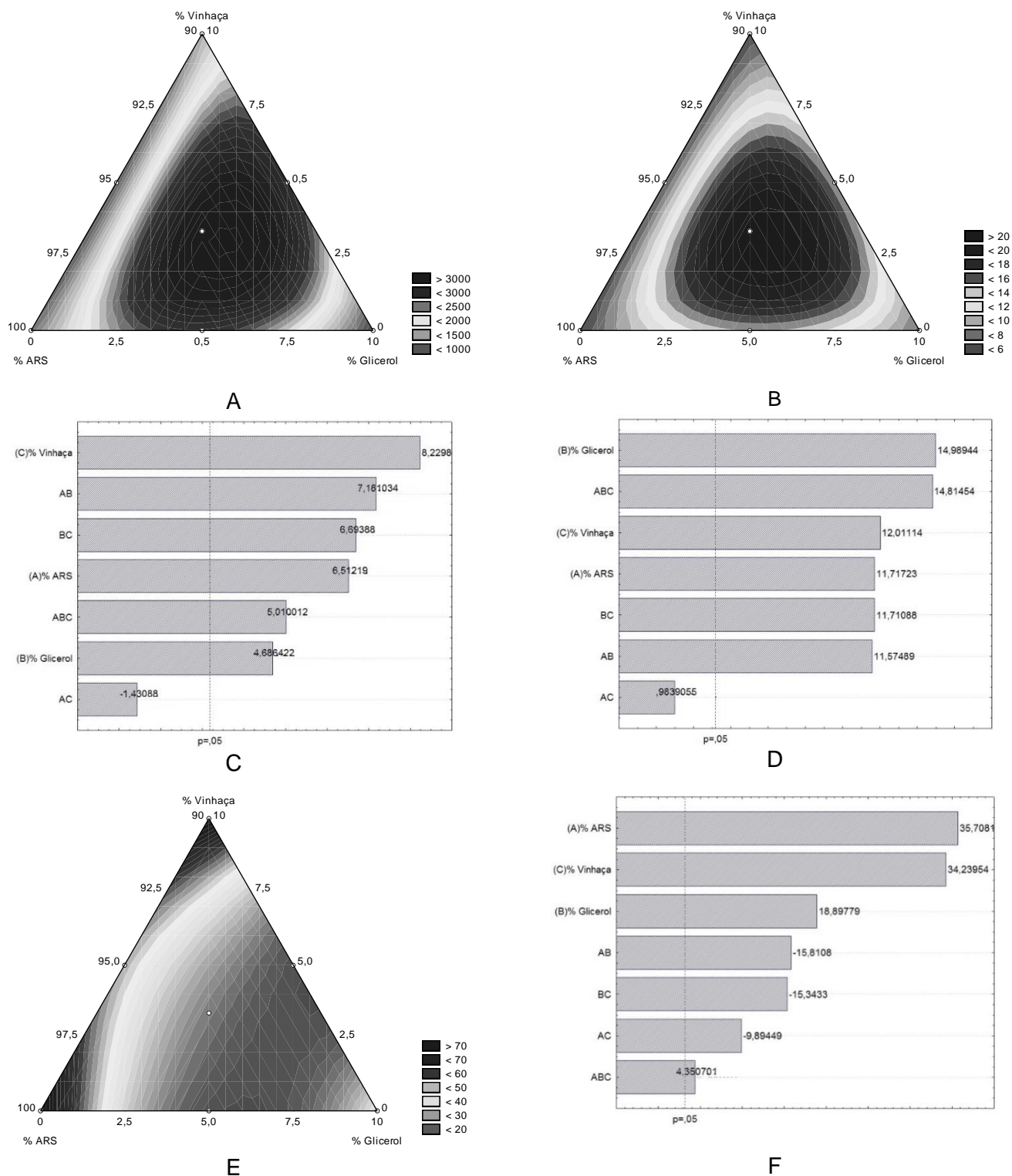


Figura 13. Superfície de resposta para os parâmetros cinéticos avaliados.

A-Volume máximo de biogás (mL); $A=1217,0.ARS^*+875,8.G^*+1538,0.V^*-6574,4.ARS.G^*-1310,0.ARS.V^*+6128,0.G.V^*+23709,1.ARS.G.V^*$ $F_{Cal}=48,2$; $R^2=0,98$.

B- Velocidade específica máxima (h^{-1}); $\mu_{max}=5,9.ARS^*+7,6.G^*+6,1.V^*+28,9.ARS.G^*+2,4.ARS.V^*+29,2.G.V^*+191,4.ARS.G.V^*$ $F_{Cal}=245,6$; $R^2=0,99$.

C- Gráfico de Pareto para o Volume máximo de biogás.

D- Gráfico de Pareto para a Velocidade máxima específica.

E- Tempo de duração da fase lag (h); $\lambda=77,3,0.ARS^*+40,9.G^*+74,1.V^*-167,7.ARS.G^*-104,9.ARS.V^*-162,7.G.V^*+238,5.ARS.G.V^*$ $F_{Cal}=163,1$; $R^2=0,99$

F- Gráfico de Pareto para o Tempo de duração da fase lag.

Foi verificado que os resultados obtidos para o volume máximo de biogás produzido através dos três modelos matemáticos empregados ficaram próximos aos obtidos através da aplicação do modelo simplex centroid.

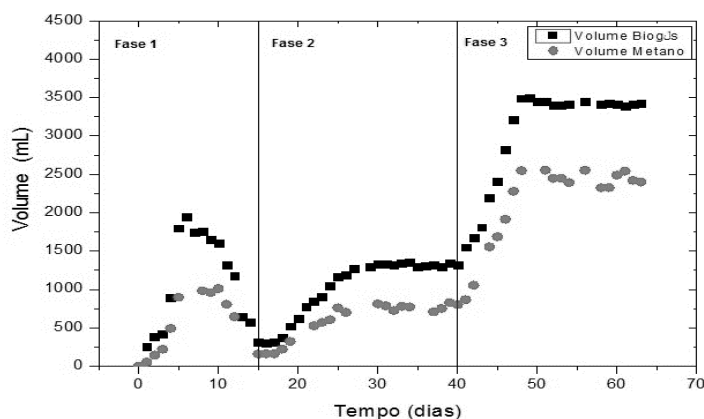
A aplicação da modelagem matemática possibilitou a avaliação da velocidade específica máxima para a produção de biogás, onde os experimentos 7, 8, 9 e 10 foram os que apresentaram as maiores taxas, devido a disponibilidade de matéria orgânica proporcionada pela presença do glicerol e dos micronutrientes contidos na vinhaça, como potássio, cálcio, nitrogênio, sódio e magnésio (Ortegón et al, 2016).

Além disto, foi possível o estudo do tempo de duração da fase *lag*, que é a faixa de tempo onde ocorre a adaptação dos microorganismos ao meio e sua reprodução. Assim, quanto menor o tempo de duração da fase *lag*, mais propício é o meio para o processo de biodigestão.

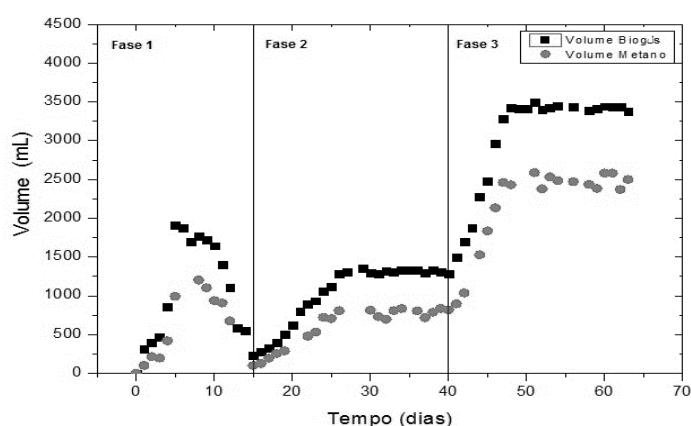
De forma geral, foi constatado que a presença da vinhaça em concentrações de até 6 % contribuiu para a redução do tempo de duração da fase *lag*, isto pode ter ocorrido pela presença de diversos nutrientes presentes em sua composição, o que pode ter facilitado o desenvolvimento dos microorganismos. Já para concentrações maiores de vinhaça, a redução do pH do meio proporcionado pela sua adição pode ter provocado uma dificuldade de adaptação dos microorganismos.

5.3. PERFIL DE PRODUÇÃO

A partir dos resultados obtidos para a produção de biogás e metano utilizando como substrato a mistura otimizada e os reatores de escala piloto, foi possível acompanhar o perfil de produção destes gases, que está expressa na Figura 14 (A e B).



A



B

Figura 14. Perfil de produção de biogás e metano em mL. A- Biodigestor 1; B- Biodigestor 2.

Durante os primeiros 15 dias de biodigestão, enquanto o sistema foi operado em regime batelada utilizando como substrato somente ARS, foi observado em ambos os biodigestores um período de máxima produção, que persistiu por 5 dias, tanto de biogás, alcançando valores próximos a 2000 mL d⁻¹, como de metano, cuja produção ficou em torno de 1000 mL d⁻¹. Após este período, ocorreu uma queda na produção destes gases provocada pela redução da disponibilidade de carga orgânica no substrato.

A partir do 15º dia, os biodigestores foram operados em sistema semi-contínuo, no entanto, foi utilizado como substrato até o 40º dia somente ARS. Neste período foi verificado que a produção de biogás levou cerca de 10 dias para estabilizar. A produção média de biogás no biodigestor 1 foi de 1318 mL d⁻¹ com uma porcentagem média de metano de 58,8 % resultando em um volume de 775 mL d⁻¹ deste gás. Já o biodigestor 2 apresentou uma produção média de 1313 mL d⁻¹ de biogás com porcentagem média de metano de 59,5 % resultando em uma produção média de

782 mL d⁻¹.

Após a estabilização dos biodigestores com ARS como substrato, foi observada que a produção diária tanto de biogás como de metano foi inferior aos valores máximos obtidos enquanto os biodigestores foram operados em batelada. Isto ocorreu por que quando o sistema opera com alimentação semi-contínua, o substrato apresenta um gradiente negativo de carga orgânica conforme percorre o biodigestor.

A partir do 40º dia, iniciou-se a alimentação dos biodigestores com a mistura otimizada nos reatores em batelada, contendo ARS, glicerol e vinhaça nas proporções de 92,5 %, 4,28 % e 3,22 % respectivamente. Logo no segundo dia de alimentação da mistura, já foi verificado um aumento na produção de metano, no reator 1, ao 42 dia a produção de metano que tinha uma média de 775 mL d⁻¹ produziu 802 mL, enquanto que o reator 2 que tinha uma média de 782 mL d⁻¹ produziu 837 mL. Já no quinto dia de alimentação com a mistura otimizada, as produções de metano foram de 1688 mL no reator 1 e de 1835 no reator 2.

Após o início da alimentação com a mistura otimizada, o processo de biodigestão levou 8 dias para estabilizar. A produção média de biogás foi de 3425 mL d⁻¹ e de 3423 mL d⁻¹ para os biodigestores 1 e 2, respectivamente. Resultando em um incremento na produção de biogás de 259,8 % para o biodigestor 1 e de 260,7 % para o biodigestor 2.

Com relação a composição do biogás, a porcentagem média de metano produzida no biodigestor 1 passou de 58,8 % quando alimentado somente com ARS, para 71,2 % quando alimentado com a mistura de ARS, vinhaça e glicerol, enquanto que no biodigestor 2 a porcentagem de metano passou de 59,5 % para 72,3 %.

Desta forma, a produção média de metano passou a ser de 2440 mL d⁻¹ no biodigestor 1 e de 2476 mL d⁻¹ no biodigestor 2. Assim, a produção de energia no biodigestor 1 passou de 27,7 KJ d⁻¹ para 87,3 7 KJ d⁻¹, enquanto que no biodigestor 2 a produção de energia passou de 27,9 KJ d⁻¹ para 88,6 KJ d⁻¹. Para ambos os biodigestores o incremento na produção de energia ficou próximo a 60 KJ d⁻¹, cerca de três vezes a geração de energia quando utilizado somente ARS como substrato.

A Figura 15 contém a produção acumulada de metano durante um período de 10 dias após a estabilização dos biodigestores com ARS e com as misturas de ARS, vinhaça e glicerol.

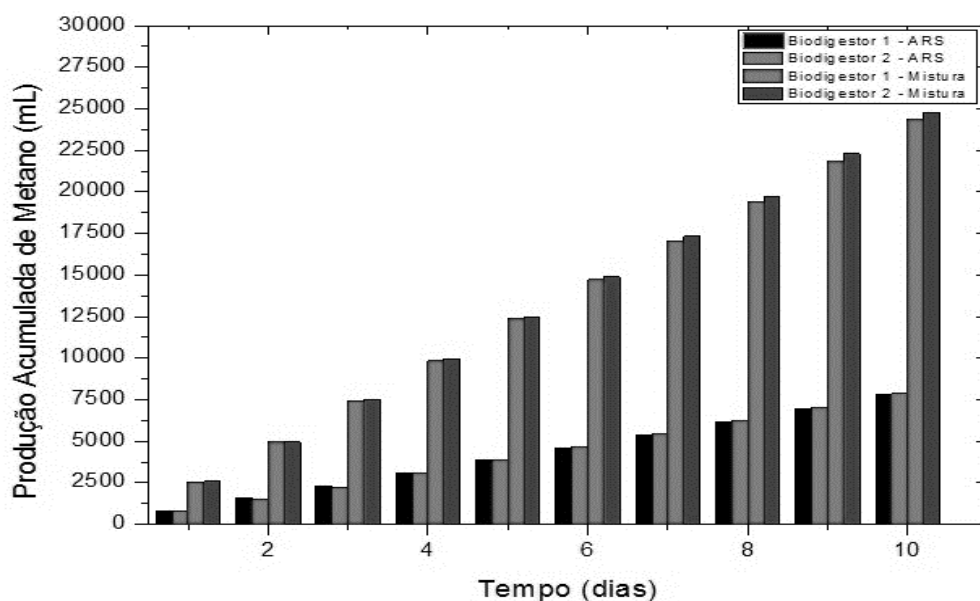


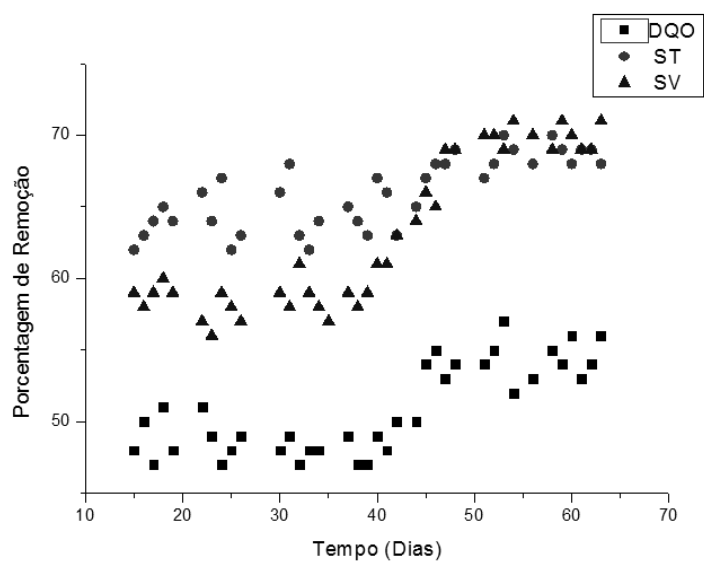
Figura 15. Produção acumulada de Metano.

Os resultados obtidos para a produção de biogás utilizando vinhaça e glicerol são bastante promissores, uma vez que proporcionaram um incremento na produção de metano superior aos relatados na literatura quando dodigeridos de forma isolada com ARS.

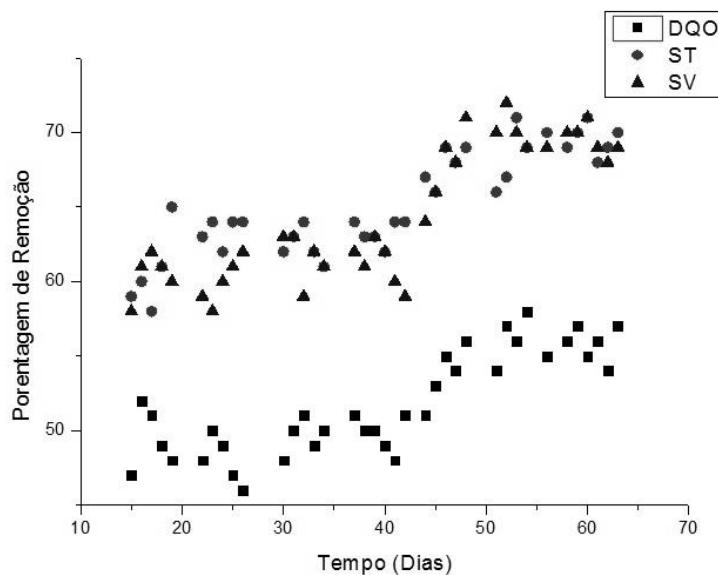
Nartker et al. (2014), adicionou glicerol em águas residuais em concentrações de entre 19 e 65 % da taxa orgânica total das misturas. A faixa ótima de adição de glicerol ficou entre 25 e 60 %, obtendo um acréscimo na produção de metano entre 82 e 280 %. Já Panpong et al. (2014), obtiveram incrementos na produção de até 108 %, através da adição de glicerol em águas residuárias.

Durante a operação dos dois biodigestores, foi possível a comparação da produção de metano utilizando somente ARS e a mistura otimizada. Os resultados indicaram um incremento na produção de metano na ordem de 314,8 % para o biodigestor 1 e de 316,6 % para o biodigestor 2. Estes valores ficaram acima dos obtidos por outros autores que adicionaram apenas glicerol na ARS, demonstrando que a vinhaça também contribuiu para os incrementos obtidos na produção deste gás.

Durante o processo de biodigestão, foi avaliado também a taxa de remoção de DQO, sólidos totais, sólidos voláteis e pH do efluente. Contudo, o acompanhamento destes parâmetros só foi possível após os biodigestores passarem a operar em regime de alimentação semi-contínuo, uma vez que não há saída de efluente durante a operação em batelada. A Figura 16 (A e B) contém os resultados verificados para a RDQO, RST e RSV nos biodigestores 1 e 2 a partir do 15º dia de operação.



A



B

Figura 16. Taxa de Remoção de DQO (%). A- Biodigestor 1; B- Biodigestor 2.

Em ambos os biodigestores foi verificado um aumento na eficiência de remoção tanto de DQO, quanto de ST e SV, quando os biodigestores passaram a receber a mistura de ARS, vinhaça e glicerol bruto como substrato. A Tabela 12 contem os valores médios de RDQO, RST e RSV quando os reatores operavam em equilíbrio recebendo ARS e a mistura otimizada como substrato, bem como o volume de metano produzido diariamente.

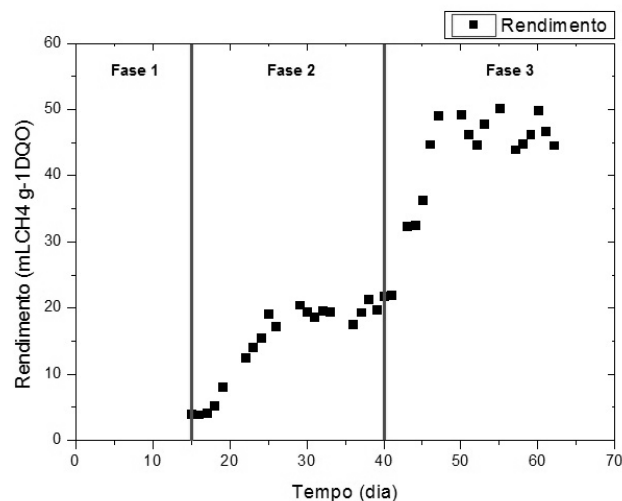
Tabela 12. Comparação do processo de biodigestão anaeróbia utilizando como substrato ARS e a mistura otimizada.

	Operação com ARS 30° ao 40° dia		Operação com Mistura 50° ao 60° dia		Valor estimado para a mistura
	B 1	B 2	B 1	B 2	
Metano (mL dia ⁻¹)	775 ± 38	782 ± 50	2440 ± 90	2476 ± 76	-
RDQO (%)	48,1 ± 1,0	49,7 ± 1,1	54,3 ± 1,6	56,0 ± 1,2	59,1
RST (%)	64,6 ± 2,0	62,6 ± 1,2	68,7 ± 1,1	69,0 ± 1,7	71,4
RSV (%)	64,5 ± 1,9	62,7 ± 1,1	69,7 ± 0,8	69,8 ± 1,1	72,8

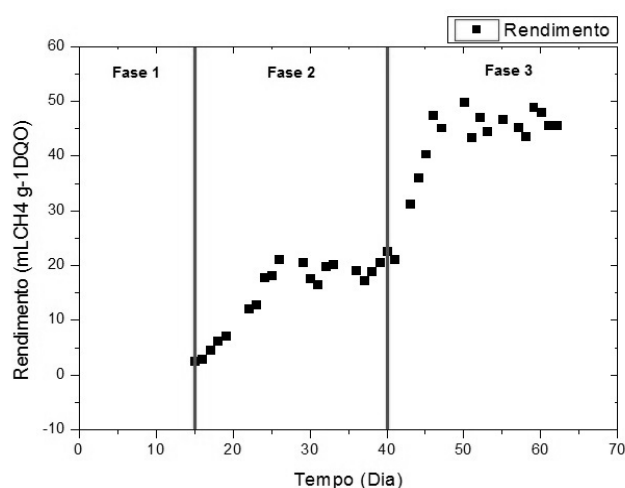
Os valores são médias seguidas de seus respectivos desvio padrão. B1) Biodigestor 1; B2) Biodigestor 2.

Apesar do aumento nas taxas de RDQO, que foram da ordem de 6,2 % no biodigestor 1 e de 6,3 % no biodigestor 2, as taxas continuam abaixo dos resultados encontrados na literatura tanto para biodigestão da vinhaça como para a ARS com adição de glicerol.

Entretanto, foi verificado que o rendimento na produção de metano em função da DQO consumida (Figura 17, A e B) passou de $19,7 \pm 1,2 \text{ mL}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1}_{\text{DQO}}$ quando alimentado apenas com ARS (Fase 2) para $46,8 \pm 2,2 \text{ mL}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1}_{\text{DQO}}$ no biodigestor 1 quando o mesmo passou a ser alimentado com a mistura otimizada contendo 4,28 % de glicerol e 3,22 % de vinhaça (Fase 3). Já no biodigestor 2, o rendimento passou de $18,8 \pm 1,4 \text{ mL}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1}_{\text{DQO}}$ na Fase 2, para $46,2 \pm 2,1 \text{ mL}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1}_{\text{DQO}}$ na Fase 3.



A



B

Figura 17. Perfil de Rendimento na produção de metano em função da DQO consumida no Biodigestor 1 (A) e Biodigestor 2 (B).

Os valores obtidos para o rendimento durante a Fase 1 ficaram próximos ao obtido no tratamento em batelada que continha apenas ARS, (tratamento 1), que apresentou rendimento de $17,6 \text{ mL}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1}_{\text{DQO}}$.

Já o rendimento da Fase 3, foi igual ao valor estimado através do gráfico de desejabilidade para a mistura otimizada ($45,3 \text{ mL}_{\text{CH}_4} \text{ g}^{-1}_{\text{DQO}}$) considerando o intervalo de confiança obtido durante esta fase do perfil de produção para ambos os biodigestores.

Além disso, todos os parâmetros avaliados, apesar de terem sofrido um aumento quando comparados ao período em que os biodigestores foram operados somente com ARS, apresentaram valores abaixo dos estimados. Isto pode ser

justificado pelo modo de operação dos biodigestores, pois os valores foram estimados para biodigestores operando em batelada, desta forma, todo o substrato dentro do biodigestor apresenta características homogêneas, enquanto que os biodigestores operados em regime semi contínuo ou contínuo apresentam características heterogêneas, com um perfil negativo de carga orgânica e sólidos a medida em que percorrem o biodigestor.

Ainda assim, os resultados obtidos em ambos os biodigestores para a RST e RSV quando alimentados com a mistura otimizada foram superiores quando comparados a alimentação somente com ARS, demonstrando uma maior eficiência na remoção tanto da carga orgânica quanto de sólidos.

Tian et al. (2013) produziram biogás utilizando somente vinhaça como substrato e alcançaram taxas de remoção de DQO de 80 %. Já Pompermayer e Junior (2000) ao avaliar a biodigestão da vinhaça, obtiveram taxas de remoção de DQO de 72 %, valores muito próximos aos obtidos neste estudo.

6. CONCLUSÕES

A partir do presente estudo foi possível a obtenção e avaliação das características do biogás produzido utilizando misturas de ARS, vinhaça e glicerol. Foi determinado por análise estatística o ponto ótimo de mistura destes resíduos, sendo 92,5 % de ARS, 4,28 % de glicerol bruto e 3,22 % de vinhaça.

O estudo da cinética de produção de biogás corroborou os resultados obtidos pelo modelo *simplex-centroid*, fornecendo ainda as informações de velocidade específica máxima e tempo de duração da fase *lag*, que demonstraram que a presença da vinhaça em concentrações de até 6 % contribuiu para a redução deste último parâmetro.

A adição do glicerol como substrato no processo de biodigestão anaeróbia foi determinante para a obtenção dos elevados incrementos na produção de biogás e metano.

Os resultados obtidos utilizando a mistura ótima destes substratos em reator de escala piloto foram bastante satisfatórios, alcançando incrementos superiores a 300 % na produção de metano em comparação com a utilização somente da ARS como substrato para a biodigestão.

Foi evidenciado também um aumento nas taxas de RDQO, RST e RSV, embora inferiores aos previstos pela análise de desejabilidade, indicando que a biodigestão anaeróbia pode ser utilizada para o tratamento destes resíduos agroindustriais, com a vantagem de incrementar a produção energética do processo.

7. REFERÊNCIAS

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification process. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, p 42 -71, 2008.

ALFAKIT. **Alfakit.ind.br**, 2013.

AMIGUN, B.; SIGAMONEY, R.; VON BLOTTNITZ, H. Commercialization of biofuel industry in Africa: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.12, p.690–711. 2008.

ANGONESE, A. R.; CAMPOS, A. T.; PALACIO, S. M.; Avaliação da eficiência de um biodigestor tubular na redução da carga orgânica e produção de biogás a partir de dejetos de suínos. In: **Encontro de energia no meio rural**, 6., Campinas. 2006.

APHA. 1995. **Standard methods**. 19th Edition. American Public Health Association, Washington, DC.

ARESPACOCCHAGA, N.; VALDERRAMA, C.; MESA C.; BOUCHY, L.; CORTINA, J. L. Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 593-603, 2014.

ATHANASOULIA, E.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A. Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol from biodiesel production. **Renewable Energy**, v.62, p.73-78. 2014.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de Ácidos Graxos Voláteis (AGVs) em Reatores Anaeróbios sob Estresse: Causas e Estratégias de Controle. **Eng. sanit. ambient.**, v.10, n.2, p.152-161. 2005.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L. FORESTI, E.; DOS SANTOS, M. de L.F.; MONTEGGIA, L.O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.12, n.2, p.192-201. 2007.

ARIAS, J. A. V. Remoción del sulfuro de hidrogeno (H₂S(g))/ácido sulfídrico (H₂S(aq)) em el biogás. **ECAG Informa**, n.53, p. 16-21. 2010.

ASTALS, S.; NOLLA-ARDEVOLB, V.; MATA-ALVAREZA, J. Thermophilic codigestion of pig manure and crude glycerol: Process performance and digestate stability. **Journal of Biotechnology**, v.166, n.3, p.97–104. 2013.

BELLE, A. J.; LANSING, S.; MULBRY, W.; WEIL, R. R. Anaerobic co-digestion of forage radish and dairy manure in complete mix digesters. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 178, p. 230–237, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.036>>.

BOND, T.; TEMPLETON, M.R. History and future of domestic biogas plants in the developing world. **Energy for Sustainable Development**, v.15, n.4, p.347-354. 2011.

BONGANHA, C. A.; GUIGUER, N.; PEREIRA, S. Y.; OLIVEIRA, L. C.; RIBEIRO, M. L. Conceitos e fundamentos da modelagem matemática para gerenciamento de recursos hídricos subterrâneos. **Revista Analytica**, n.30, p. 116-120. 2007.

CANDEIA, R. A.; DA SILVA, M. C. D.; CARVALHO FILHO, J. R.; BRASILINO, M. G. A.; BICUDO, T. C.; SANTOS, M. G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends. **Fuel** 2009; 88:738–43.

CARMO, F.R.; EVANGELISTA, N.S.; SANTIAGO-AGUIAR, R.S.; FERNANDES, F.A.N.; SANT'ANA, H.B. Evaluation of optimal activity coefficient models for modeling and simulation of liquid–liquid equilibrium of biodiesel + glycerol + alcohol systems. **Fuel**, v.125, p.57–65. 2014.

CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; ORMAECHEA, P.; MARAÑÓN, E. Methane production from cattle manure supplemented with crude glycerin from the biodiesel industry in CSTR and IBR. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 312-317, 2013.

CAVINATO, C.; FATONE, F.; BOLZONELLA; PAVAN, P. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: comparison of pilot and full scale experiences. **Bioresource Technology**, v.101, p.545–550. 2010.

CREMONEZ, P. A. **Digestão anaeróbia de polímero orgânico a base de fécula de mandioca**. 2015. 93 p. Dissertação de mestrado, Programa de Engenharia de Energia na Agricultura, Unioeste.

DA SILVA, G.P.; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnol. Adv.**, v.27, p.30-39. 2009.

DEMIRER, G.N.; CHEN, S. Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure. **Process Biochemistry**, v.40, n.4, p.3542-3549. 2005.

CHEUNBARN, T.; PAGILLA, K. R. Anaerobic thermophilic/ mesophilic dual-stage sludge treatment. **Environmental Engineering**, v.126, p.796–801. 2000.

CHYNOWETH, D.P.; OWENS, J.M.; LEGRAND, R. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. **Renewable Energy**, v.22, p.1–8. 2001.

DEMIRER, G.N.; CHEN, S. Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure. **Process Biochemistry**, Irlanda, v.40, n.4, p.3.542-3.549. 2005.

DENG, L.; ZHENG, P.; CHEN, Z. Anaerobic digestion and post-treatment of swine wastewater using IC–SBR process with bypass of raw wastewater. **Process Biochemistry**, v.41, p.965-969. 2006.

DIESEL, R.; MIRANDA, C.R.; PERDOMO, C.C. **Coletânea de Tecnologias Sobre Dejetos Suínos**. BIPERS – Pesquisa e Extensão, Embrapa, Suínos e Aves, EMATER, ano 10, n.14. 2002.

DONG, X.; REDDY, G.B. Soil bacterial communities in constructed wetlands treated with swine wastewater using PCR-DGGE technique. **BioresourceTechnol.**, v.101, p.1175–1182. 2010.

DONOSO-BRAVO, A., PÉREZ-ELVIRA, S.I., FDZ-POLANCO, F. Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes. **Chemical Engineering Journal**. 160, 607-614, 2010.

FORESTI, E. **Notas da aula de Processos e Operações em Tratamento de Resíduos SHS-705**. Pós Graduação em Hidráulica e Saneamento na Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 1998.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; HAANDEI, A. V.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In.: CAMPOS, J. R. (Coord.). **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**. 1ª ed. Rio de Janeiro: RiMa Artes e Textos, p. 29-52. 1999.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L. Bioenergy from stillage anaerobic digestion to enhance the energy balance ratio of ethanol production. **Journal of Environmental Management**. p. 102-114, v.162. 2015.

GABIATTI, N. C.; ZACHARIAS, N. D.; et al. Comparação entre os Sistemas de Digestão Anaeróbia e Nitrificação/Desnitrificação no Tratamento de Águas Residuárias da Suinocultura. I **Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais**, pg. 99-103, Florianópolis – SC. 2009.

GOMES, F.O. de C.; CAPPI, N. **Redução de Sólidos de Dejetos de Poedeiras em Biodigestores Operados com Diferentes Tempos de Retenção Hidráulica**. Disponível em: <http://periodicos.uems.br/novo/index.php/enic/article/viewFile/1128/697> Acessado em: out/2015.

GOMES, S.D.; NAGAE, R.Y.; ZENATTI, D.C.; FAZOLO, A.; GOMES, B.M. Efeito do Manejo da Lâmina D'água na Minimização do Volume de Efluentes Gerados na Produção de Suínos. **Rev. Irriga**, v.14, n.2, p.233-242. 2009.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

KAPARAJU, P.; SERRANO, M.; ANGELIDAKI, I. Optimization of biogás production from wheat straw stillage in UASB reactor. **Applied Energy**. V.87, p.3779-3783. 2010.

JINGURA, R.M.; MATENGAIFA, R. Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in Zimbabwe. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1116-1120, 2009.

KERSTEN, S.R.A.; WANG, X.; PRINS, W.; SWAAIJ, W.P. Biomass pyrolysis in a fluidized reactor. Part 1. Literature review and model simulations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.44, n.23, p.8773–85. 2005.

KUNZ, A.; HIGARASHI, M.M.; OLIVEIRA, P.A. Tecnologias de Manejo e Tratamento de Dejetos de Suínos Estudadas no Brasil. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v.22, n.3, p.651-665. 2005.

KRZYWONOS, M.; CIBIS, E.; MIS'KIEWICZ, T. Utilization and biodegradation of starchstillage (distillery wastewater). **Electron J Biotechnol** 2009;12(1).

LAIME, E. M. O.; FERNANDES, P. D.; OLIVEIRA, D. C. S.; FREIRE, E. A. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão. **Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas**. v.5-3, p.16-29. 2011.

LARSEN, A.C.; BENEDITTO, M.G.; GOMES, S.D.; ZENATTI, D.C.; TORRES, D.G.B. Anaerobic co-digestion of crude glycerin and starch industry effluent. **Eng. Agric.**, v.33, n.2, p.341-352. 2013.

LI, S., PARK, J., ZHU. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15:821–826. 2011.

LI, L., KONG, X., YANG, F., LI, D., YUAN, Z., SUN, Y. Biogas production potential and kinetics of microwave and conventional thermal pretreatment of grass. **Appl Biochem Biotechnol**. 166, 1183-1191, 2012.

LIM, S.J.; FOX, P. A kinetic evaluation of anaerobic treatment of swine wastewater at two temperatures in a temperate climate zone. **Bioresource Technology**, v.102, p.3724-3729. 2011.

LIN, W. -C.; CHEN, Y. -P.; TSENG, C. -P. Pilot-scale chemical–biological system for efficient H₂S removal from biogas. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 283-291, 2014.

LINKE, B.; MUHA, I.; WITTUM, G.; PLOGSTIES, V. Mesophilic anaerobic co-digestion of cow manure and biogas crops in full scale German biogas plants: a model for calculating the effect of hydraulic retention time and VS crop proportion in the mixture on methane yield from digester and from digestate storage at diferente temperatures. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 130, p. 689–695, 2013.

LOVATO, G.; RATUSZNEI, S. M. ; RODRIGUES, J. A. D. . Geração de Bioenergia (H₂ e CH₄) com Resíduos Industriais (Glicerol e Vinhaça) Integrando o Processo Produtivo Agroindustrial (Biodiesel e Álcool) com a Valorização de Resíduos e Adequação Ambiental. **Química & Derivados**, v. 556, p. 32-34, 2015.

MARTÍN, M.A.; FERNÁNDEZ, R.; SERRANO, A.; SILES, J.A. Semi-continuous anaerobic co-digestion of orange peel waste and residual glycerol derived from biodiesel manufacturing. **Waste Management**, v.33, n.7, p.1633-1639. 2013.

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. **Bioresource Technol.** v. 74 , p. 3–16, 2011.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Revista Química Nova**, v. 32, n3, pg. 639-648. 2009

MOURA, R. B.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z, FORESTI, E. Nitrogen and carbon removal from synthetic wastewater in a vertical structured-bed reactor under intermittent aeration. **Journal of Environmental Management**, n. 98, p.163-167. 2012.

NARTKER, S.; AMMERMAN, M.; AURANDT, J.; STOGSDIL, M.; HAYDEN, O.; ANTLE, C. Increasing biogas production from sewage sludge anaerobic co-digestion process by adding crude glycerol from biodiesel industry. **Waste Management**, v. 34, p. 2567- 2571, 2014.

OLIVER, A. P. M., NETO, A. A. S., QUADROS, D. G., VALLADARES, R. E. **Manual de treinamento em biodigestão, Energia Produtiva, IRES e Energia renovável & desenvolvimento**, 2008.

ORTEGÓN, G. P.; ARBOLEDA, F. M.; CANDELA, L.; TAMOH, K.; ABELLAN, J. V. Vinasse application to sugar cane fields. Effect on the unsaturated zone and groundwater at Valle del Cauca (Colombia). **Science of the Total Enviroment**, v. 539, p. 410-419, 2016.

OSAKI, M.; BATALHA, M.O. Produção de Biodiesel e Óleo Vegetal no Brasil: Realidade e Desafios. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, v.13, n.2, p.227-242. 2011.

PAPONG, K.; SRISUWAN, G.; O-THOLONG, S.; KONGJAN, P. Anaerobic co-digestion of canned seafood wastewater with glycerol waste for enhanced biogas production. **Energy Procedia**, v52, p. 328-336, 2014.

PARAMESWARAN, P., RITTMANN, B.E. Feasibility of anaerobic co-digestion of pig waste and paper sludge. **Bioresour. Technology** 124, 163-168, 2012.

PIQUET, R.; MIRANDA, E. A indústria de gás no Brasil: incertezas, implicações territoriais e perspectivas. **Novos Cadernos NAEA**, v.12, n.1, p.51-66. 2009.

POMPERMAYER, R. S.; JUNIOR, D. R. P. Estimativa do potencial brasileiro de produção de biogás através da biodigestão da vinhaça e comparação com outros energéticos. In: **Encontro de Energia no Meio Rural**, 3., 2000.

PRADO, R. M.; CAIONE, G., CAMPOS, C. N. S. 2013. Filter cake and vinasse as fertilizers contributing to conservation in agriculture. **Appl. Environ. Soil Sci.** 1–8.

RAMÍREZ, M.; FERNÁNDEZ, M.; GRANADA, C.; LE BORGNE, S.; GÓMEZ, J. M.; CANTERO, D. Biofiltration of reduced sulphur compounds and community analysis of sulphur-oxidizing bacteria. **Bioresour. Technology**, v. 102, n. 5, p. 4047-4053, 2011.

RAMOS, I.; PÉREZ, R.; FDZ-POLANDO, M. Microaerobic desulphurisation unit: A new biological system for the removal of H₂S from biogas. **Bioresour. Technology**, v. 142, p. 633-640, 2013.

RIVERO, M.; SOLERA, R.; PEREZ, M. Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge with glycerol: Enhanced biohydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, p.2481-2488. 2014.

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 1101-1107, 2009.

SANTIBAÑEZ, C.; VARNERO, M.T.; BUSTAMANTE, M. Residual glycerol from biodiesel manufacturing, waste or potential source of bioenergy: a review. **Chilean J. Agric. Res.**, v.71, n.3, p.469–475. 2011.

SERRANO, A.; SILES, J.A.; CHICA, A.F.; MARTIN, M.A. Improvement of mesophilic anaerobic co-digestion of agri-food waste by addition of glycerol. **Journal of Environmental Management**, v.140, p.76-82. 2014.

SILVA, M.S. **Biodigestão anaeróbia no saneamento rural**. Lavras: UFLA/FAEPE, 71 p (Textos Acadêmicos). 2001.

SOSNOWSKI, P.; WIECZOREK, A.; LEDAKOWICZ, S. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. **Advances in Environmental Research**, Amsterdam, v. 7, n. 3, p. 609-616, 2003.

SOUZA, O.; FEDERIZZI, M.; COELHO, B.; WAGNER, T.M.; WISBECK, E. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.4, p.438–443, 2010.

SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Koogan, 1997.

TALEGHANI, G.; KIA, A.S. Technical–economical analysis of the Saveh biogas power plant. **Renewable Energy**, v.30, p.441–6. 2005.

TAGLIABUE, M.; BELLUSSI, G.; BROCCIA, P.; CARATI, A.; MILLINI, R.; POLLESEL, P.; RIZZO, C. High pressure hydrogen sulphide adsorption on silica–aluminas. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 398-403, 2012.

TIAN, Z.; MOHAN, G. R.; INGRA, L.; PULLAMMANAPPALLIL, P. Anaerobic digestion for treatment of stillage from cellulosic bioethanol production. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 387-395, 2013.

XIE, S.; LAWLOR, P. G.; FROST, J. P.; HU, Z.; ZHAN, X. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of pig manure and grass silage. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 102, n. 10, p. 5728–5733, 2011.

YAO, Y.; LUO, Y.; YANG, Y.; SHENG, H.; LI, X.; LI, T.; SONG, Y.; ZHANG, H.; CHEN, S.; HE, W.; HE, M.; REN, Y.; GAO, J.; WEI, Y.; AN, L. Water free anaerobic co-digestion of vegetable processing waste with cattle slurry for methane production at high total solid contente. **Energy**, Londres, v. 74, p. 309-313, 2014.

YAN, R.; CHIN T.; DUAN, H.; LIANG, D. T.; TAY, J. H.. Influence of surface properties on the mechanism of H₂S removal by alkaline activated carbons. **Environment Science Technologies** 38:316–323, 2004.

YANG, T., LI, Y., GAO, J., HUANG, C., CHEN, B., ZHANG, L., WANG, X., ZHAO, Y., XI, B., LI, X. Performance of dry anaerobic technology in the co-digestion of rural organic solid wastes in China. **Energy**, v. 93 (2), p. 2497-2502. 2015.